

Stabilisierung von Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von Phosphoramiditliganden

Beschreibung

5

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines katalytisch aktiven Fluids, das eine gelöste Metallkomplexverbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit wenigstens einer Phosphoramiditverbindung als Liganden enthält, wobei man das Fluid mit einer Base in Kontakt bringt.

15

20

25

Die Hydroformylierung oder Oxo-Synthese ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren und dient der Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Aldehyde können gegebenenfalls im gleichen Arbeitsgang mit Wasserstoff zu den entsprechenden Oxo-Alkoholen hydriert werden. Die Reaktion selbst ist stark exotherm und läuft im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren ab. Als Katalysatoren werden Co-, Rh-, Ir-, Ru-, Pd- oder Pt-Verbindungen bzw. -komplexe eingesetzt, die zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung mit N- oder P-haltigen Liganden modifiziert sein können. Bei der Hydroformylierungsreaktion von Olefinen mit mehr als zwei C-Atomen kann es auf Grund der möglichen CO-Anlagerung an verschiedene C-Atome einer Doppelbindung zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde kommen. Zusätzlich kann es beim Einsatz von Olefinen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen auch zu einer Doppelbindungsisomerisierung kommen, d. h. zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine terminale Position und umgekehrt.

30

35

Auf Grund der wesentlich größeren technischen Bedeutung der α -Aldehyde wird eine Optimierung der Hydroformylierungsverfahren zur Erzielung möglichst hoher Umsätze bei gleichzeitig möglichst geringer Neigung zur Bildung von Olefinen mit nicht α -ständigen Doppelbindungen angestrebt. Zudem besteht ein Bedarf an Hydroformylierungsverfahren, die auch ausgehend von internen linearen Olefinen in guten Ausbeuten zu α -ständigen und insbesondere n-ständigen Aldehyden führen. Hierbei muss der eingesetzte Katalysator sowohl die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen internen und terminalen Doppelbindungsisomeren als auch möglichst selektiv die Hydroformylierung der terminalen Olefine ermöglichen.

40

Die WO 00/56451 beschreibt Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von Phosphinamiditliganden, worin das Phosphoratom gemeinsam mit einem Sauerstoffatom, an das es gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus steht.

45

Die WO 02/083695 beschreibt Pnicogenchelatverbindungen, bei denen an jedes der Pnicogenatome wenigstens eine Pyrrolgruppe über das pyrrolische Stickstoffatom gebunden ist. Diese Pnicogenchelatverbindungen eignen sich als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren.

Die WO 03/018192 beschreibt u. a. Pyrrolphosphorverbindungen, bei denen wenigstens eine substituierte und/oder in ein anelliertes Ringsystem integrierte Pyrrolgruppe über ihr pyrrolisches Stickstoffatom kovalent mit dem Phosphoratom verknüpft ist, die sich bei einem Einsatz als Liganden in Hydroformylierungskatalysatoren durch eine sehr gute Stabilität auszeichnen.

Die unveröffentlichte deutsche Patentanmeldung 102 43 138.8 beschreibt Pnicogenverbindungen, die zwei Pnicogenatome aufweisen, wobei an beide Pnicogenatome Pyrrolgruppen über ein pyrrolisches Stickstoffatom gebunden sein können und wobei beide Pnicogenatome über eine Methylengruppe an eine verbrückende Gruppe gebunden sind. Diese Pnicogenverbindungen eignen sich als Liganden für Hydroformylierungskatalysatoren.

Die zuvor genannten Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Regioselektivität zugunsten terminaler Produktaldehyde sowohl bei der Hydroformylierung von α -Olefinen als auch bei der Hydroformylierung von internen linearen Olefinen aus. Sie verfügen außerdem über eine gute Stabilität unter den Hydroformylierungsbedingungen, was insbesondere für Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von Liganden zutrifft, die eine oder mehrere 3-Alkylindolgruppe(n) an das Phosphoratom gebunden aufweisen. Dennoch ist im Hinblick auf die für einen großtechnischen Einsatz erforderlichen langen Katalysatorstandzeiten eine zusätzliche Stabilisierung erstrebenswert.

Die DE-A-102 06 697 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren, das eine Abtrennung der Wertprodukte und eine Rückführung des Katalysators mit einem möglichst geringen Aktivitätsverlust ermöglicht. Dazu wird ein Hydroformylierungskatalysator auf Basis eines zweizähligen Phosphinliganden eingesetzt, der durch wenigstens einen einzähligen Phosphinliganden stabilisiert wird.

Die EP-A-0 149 894 und die US 4,567,306 beschreiben ein kontinuierliches Hydroformylierungsverfahren unter Einsatz eines Hydroformylierungskatalysators, der als Liganden ein cyclisches Phosphit mit einem Phosphoratom als Brückenkopf aufweist. An das Phosphoratom sind drei Sauerstoffatome direkt gebunden, von denen wenigstens zwei gemeinsam mit dem Phosphoratom einen Ring bilden. Geeignete Liganden weisen beispielsweise ein Phosphabicyclo[2.2.2]octan- oder ein Phosphaadamantyl-Gerüst auf. Das Verfahren umfasst die Stabilisierung der Liganden mit einem tertiären Amin.

Die EP-A-0 155 508 und die US 4,599,206 beschreiben Hydroformylierungsverfahren unter Einsatz von Katalysatorkomplexen auf Basis von Diorganophosphit-Liganden, wobei aus der Reaktionszone ein flüssiger Austrag entnommen, mit einem schwach basischen Anionenaustauscher in Kontakt gebracht und anschließend in die Reaktionszone zurückgeführt werden kann. Die US 4,717,775 beschreibt eine Variante des in den zuvor genannten Dokumenten offenbarten Hydroformylierungsverfahrens, nach der die Hydroformylierung in Gegenwart von freiem Diorganophosphit-Ligand

erfolgt. Die US 4,774,361 beschreibt ein Verfahren zur Vermeidung oder Minimierung der Ausfällung von Rhodium aus Rhodiumphosphit-Komplekxkatalysatoren in einem Hydroformylierungsverfahren mit Flüssigkeitskreislauf, wobei der Aldehyd aus dem Reaktionsaustrag abdestilliert und diese Destillation in Gegenwart eines organischen
5 Polymers, das mindestens drei polare Amidfunktionen enthält, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Copolymeren aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, durchgeführt wird. Die EP-A-0 276 231 hat einen der US 4,774,361 vergleichbaren Offenbarungsgehalt.

10 Die EP-A-214 622 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren unter Einsatz eines Katalysators auf Basis eines Polyphosphitliganden, der zwei bis sechs Phosphitgruppen aufweist. Es wird beschrieben, im Bedarfsfall zur Stabilisierung der Polyphosphitliganden den flüssigen Austrag aus der Reaktionszone vor oder nach der Abtrennung der Produktaldehyde mit einem schwach basischen Anionenaustauscherharz in
15 Kontakt zu bringen und erst danach den Strom in den Hydroformylierungsreaktor zurückzuführen.

Die WO 97/20794 und die US 5,741,942 beschreiben Verfahren zur Abtrennung saurer Phosphorverbindungen aus einer Reaktionsflüssigkeit, die einen Metallorganophosphitkomplex-Katalysator und gegebenenfalls freien Organophosphitliganden enthält, durch
20 Behandlung der Reaktionsflüssigkeit mit einer wässrigen Pufferlösung, die geeignet ist, wenigstens einen Teil der sauren Phosphorverbindungen zu entfernen. Zusätzlich kann eine organische Stickstoffverbindung eingesetzt werden, die befähigt ist, die sauren Phosphorverbindungen abzufangen, wobei das Reaktionsprodukt aus Stickstoff- und
25 Phosphorverbindung ebenfalls durch Behandlung mit der wässrigen Pufferlösung neutralisiert und entfernt wird. Weiter beschrieben sind Verfahren zur Stabilisierung von Organophosphitliganden gegen hydrolytischen Abbau, zur Stabilisierung von Metallorganophosphitkomplex-Katalysatoren gegen Deaktivierung sowie zur Umsetzung von einem oder mehreren Reaktanten in Gegenwart von Metallorganophosphitkomplex-
30 Katalysatoren, wobei jeweils eine Behandlung mit einer wässrigen Pufferlösung erfolgt. Die US 5,741,944 beschreibt ein analoges Verfahren zur Abtrennung saurer Phosphorverbindungen aus Hydroformylierungsreaktionsausträgen. Die US 5,874,640 beschreibt ein analoges Verfahren zur Entfernung saurer Phosphorverbindungen aus Reaktionsausträgen, die Metallkomplekxkatalysatoren mit ganz allgemein Organophosphorliganden enthalten. Ein Einsatz des Verfahrens für Reaktionslösungen, die Phosphoramiditliganden enthalten, ist nicht beschrieben.

Die WO 97/20795, US 5,741,943 und US 5,741,945 beschreiben Verfahren, die die Umsetzung eines oder mehrerer Reaktanten in Anwesenheit eines Metall-Organopolyphosphitligandkomplex-Katalysators und gegebenenfalls von freiem Organopolyphosphitligand und einem davon verschiedenen sterisch gehinderten Organophosphorliganden umfassen. Letzterer hat die Funktion eines Indikatorliganden, der eine Verarmung der Reaktionsmischung an Polyorganophosphitliganden anzeigen und
40 gleichzeitig das Rhodium im Falle einer solcher Verarmung komplex in Lösung halten soll.
45

Die WO 97/20797, US 5,744,649 und US 5,786,517 beschreiben Verfahren zur Entfernung saurer Phosphorverbindungen aus Organophosphitligand-Metallkomplexkatalysatoren enthaltenden Reaktionsflüssigkeiten durch Behandlung mit Wasser. Die
5 US 5,886,235 beschreibt ein analoges Verfahren zur Behandlung von Reaktionsflüssigkeiten, die ganz allgemein Metallkomplexbkatalysatoren auf Basis von Organophosphorliganden enthalten.

Die WO 97/20798 und die US 5,731,472 beschreiben Verfahren zur Stabilisierung von
10 Metall-Organopolyphosphitligand-Komplexbkatalysatoren gegen Deaktivierung, bei denen man die katalysierte Reaktion in Gegenwart von wenigstens einer freien, heterocyclischen Stickstoffverbindung, die ausgewählt ist unter Diazolen, Triazolen, Diazinen oder Triazinen, durchführt.

Die WO 97/20799, US 5,763,671 und US 5,789,625 betreffen Verfahren zur Entfernung von sauren Phosphorverbindungen aus Organophosphitligand-Metallkomplexbkatalysatoren enthaltenden Reaktionsflüssigkeiten durch deren Extraktion mit Wasser und Behandlung des Wassers mit einer säureentfernenden Substanz. Die
15 US 5,917,095 betrifft ein analoges Verfahren, wobei allgemein Metallkomplexbkatalysatoren auf Basis von Organophosphorliganden eingesetzt werden.
20

Die WO 97/20800, US 5,763,670 und US 5,767,321 betreffen Verfahren, in denen Organopolyphosphitligand-Komplexbkatalysatoren in Gegenwart einer ausreichenden Menge an freiem Organopolyphosphitligand eingesetzt werden, um den hydrolytischen
25 Abbau des Liganden bzw. die Deaktivierung des Katalysators zu verhindern oder zu vermindern.

Die WO 97/20796, US 5,763,677 und US 5,763,680 beschreiben Verfahren zur
30 Abtrennung von einer oder mehreren sauren Phosphorverbindungen aus Reaktionsflüssigkeiten, die Organophosphitligand-Metallkomplexbkatalysatoren enthalten, durch Extraktion mit Wasser und Behandeln des Wassers mit einem Ionenaustauscher und gegebenenfalls einem Amin. Die US 5,892,119 beschreibt ein analoges Verfahren für Reaktionsflüssigkeiten, die ganz allgemein Metallkomplexbkatalysatoren auf Basis von Organophosphorliganden enthalten. Die Behandlung von Reaktionsflüssigkeiten, die
35 Katalysatoren auf Basis von Phosphoramiditliganden enthalten, ist nicht beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein verbessertes Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, zur Verfügung zu stellen. Dabei sollen Hydroformylierungskatalysatoren zum Einsatz kommen, die die Hydroformylierung längerkettiger, endständiger oder interner Olefine oder von technischen Gemischen aus Olefinen mit endständiger und interner Doppelbindung, z. B. Gemischen aus 1-Buten und 2-Buten, zu Aldehyden mit hoher Linearität (n-Selektivität) bei gutem Umsatz ermöglichen. Eine weitere Forderung, die an die Hydroformylierungskatalysatoren gestellt wird, ist eine
40 gute Stabilität unter den Hydroformylierungsbedingungen und somit eine lange Kataly-
45

satorstandzeit, da Katalysator- bzw. Ligandverluste sich in besonderem Maße negativ auf die Wirtschaftlichkeit eines Hydroformylierungsverfahrens auswirken.

5 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Hydroformylierung gelöst wird, bei dem zur Katalyse eine im Reaktionsmedium gelöste Metallkomplexverbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit wenigstens einer Phosphoramiditverbindung als Liganden eingesetzt wird und wobei die Lösung mit einer Base in Kontakt gebracht wird.

10 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in wenigstens einer Reaktionszone in Gegenwart eines katalytisch aktiven Fluids, das eine gelöste Metallkomplexverbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente
15 mit wenigstens einer Phosphoramiditverbindung als Liganden enthält, wobei man das Fluid mit einer Base in Kontakt bringt.

Unter einer „Phosphoramiditverbindung“ wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine phosphoratomhaltige Verbindung verstanden, die wenigstens ein Phosphoratom aufweist, an das eine, zwei oder drei Gruppen kovalent über ein Stickstoffatom, d. h.
20 unter Ausbildung einer P-N-Bindung, gebunden sind. Phosphoramiditverbindungen, insbesondere solche, bei denen eine oder mehrere substituierte Pyrrolgruppen über ihr Stickstoffatom an das Phosphoratom gebunden sind, und die darauf basierenden Hydroformylierungskatalysatoren zeichnen sich bereits durch eine gute Stabilität aus.
25 Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben nun gefunden, dass sich Katalysatoren auf Basis von Phosphoramiditliganden gegenüber einem Abbau der Liganden bzw. einer Deaktivierung der Katalysatoren unter den Hydroformylierungsbedingungen zusätzlich stabilisieren lassen, indem man das katalytisch aktive Fluid mit einer Base in Kontakt bringt. Dies ist insofern überraschend, als diese Liganden bereits mehr oder
30 minder basische Stickstoffatom-haltige Gruppen enthalten. Vorteilhafterweise gelingt die Stabilisierung der Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von Phosphoramiditliganden durch Inkontaktbringen mit einer Base auch in Abwesenheit von Synthesegas.
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Hydroformylierungsverfahren umfassend die Aufarbeitung des Austrags aus der Reaktionszone und die
35 Rückführung des katalytisch aktiven Fluids, wobei wenigstens einer dieser Schritte in Abwesenheit von Kohlenmonoxid und Wasserstoff durchgeführt wird.

Unter „Inkontaktbringen“ wird sowohl die Bildung einer einphasigen Mischung als auch ein Inkontaktbringen durch eine Phasengrenzfläche, z. B. flüssig/flüssig oder
40 flüssig/fest, verstanden. Das Inkontaktbringen kann über die gesamte Verfahrensdauer der Hydroformylierung (einschließlich der Aufarbeitung und Rückführung des katalytisch aktiven Fluids), einen Teil davon oder periodisch erfolgen.

Das katalytisch aktive Fluid enthält wenigstens eine gelöste Metallkomplexverbindung
45 eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit

- wenigstens einer Phosphoramiditverbindung als Liganden. Die Metallkomplexverbindung liegt somit im Allgemeinen als homogen einphasige Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel vor. Diese Lösung kann zusätzlich Phosphoramiditverbindungen als freien Liganden enthalten. Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die bei der Hydroformylierung der jeweiligen ethylenisch ungesättigten Verbindungen entstehenden höhersiedenden Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation, eingesetzt. Des Weiteren können, bis zu ihrer Abtrennung, auch die Hydroformylierungsprodukte als Lösungsmittel fungieren.
- 10 Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xylole, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen. Weitere Lösungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolen, beispielsweise Essigester oder Texanol®, Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran. Bei ausreichend hydrophilisierten Liganden können auch Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ketone, wie Aceton und Methylethylketon etc., eingesetzt werden. Ferner können als Lösungsmittel auch so genannte "Ionische Flüssigkeiten" verwendet werden. Hierbei handelt es sich um flüssige Salze, beispielsweise um N,N'-Dialkylimidazoliumsalze wie die N-Butyl-N'-methylimidazoliumsalze, Tetraalkylammoniumsalze wie die Tetra-n-butylammoniumsalze, N-Alkylpyridiniumsalze wie die n-Butylpyridiniumsalze, Tetraalkylphosphoniumsalze wie die Trishexyl(tetradecyl)phosphoniumsalze, z. B. die Tetrafluoroborate, Acetate, Tetrachloroaluminate, Hexafluorophosphate, Chloride und Tosylate.

- 25 Die Hydroformylierung erfolgt in wenigstens einer Reaktionszone, die einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reaktoren umfassen kann. Im einfachsten Fall wird die Reaktionszone von einem einzelnen Reaktor gebildet. Sowohl die Reaktoren jeder einzelnen Zone als auch die gegebenenfalls verschiedene Stufen bildenden Reaktoren können jeweils gleiche oder verschiedene Vermischungscharakteristiken aufweisen. Die Reaktoren können gewünschtenfalls durch Einbauten ein- oder mehrfach unterteilt sein. Bilden zwei oder mehrere Reaktoren eine Zone, so können diese untereinander beliebig verschaltet sein, z. B. parallel oder in Reihe.

- 35 Geeignete druckfeste Reaktionsapparaturen für die Hydroformylierung sind dem Fachmann bekannt. Dazu zählen die allgemein üblichen Reaktoren für Gas-Flüssig-Reaktionen, wie z. B. Rohrreaktoren, Rührkessel, Gasumlaufreaktoren, Blasensäulen, etc., die gegebenenfalls durch Einbauten unterteilt sein können.

- 40 Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden üblicherweise in Form eines Gemischs, dem so genannten Synthesegas, eingesetzt. Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel 1:1000 bis 1000:1, vorzugsweise 1:100 bis 100:1. Werden mehrere Reaktionszonen eingesetzt, so können diese gleiche oder verschiedene Molverhältnisse von CO zu H₂ aufweisen.

Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 200 °C, vorzugsweise etwa 50 bis 190 °C, insbesondere etwa 60 bis 150 °C. Die Umsetzung wird vorzugsweise bei einem Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, besonders bevorzugt 3 bis 600 bar, insbesondere 5 bis 50 bar durchgeführt. Der Reaktionsdruck kann in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten Hydroformylierungskatalysators variiert werden. So erlauben die im Folgenden näher beschriebenen Hydroformylierungskatalysatoren z. T. eine Umsetzung in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von etwa 1 bis 100 bar. Werden mehrere Reaktionszonen eingesetzt, können diese bei gleichen oder bei verschiedenen Temperaturen und/oder Drücken betrieben werden.

Die Hydroformylierung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen, bevorzugt ist ein kontinuierliches Verfahren, bei dem man

- a) in die Reaktionszone(n) die ethylenisch ungesättigte(n) Verbindung(en) sowie Kohlenmonoxid und Wasserstoff einspeist und in Gegenwart des katalytisch aktiven Fluids umsetzt,
- b) aus der Reaktionszone einen Austrag entnimmt und einer Auftrennung unterzieht, wobei eine im Wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt enthaltende Fraktion und das katalytisch aktive Fluid, das die höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte der Hydroformylierung und die darin gelöste Metallkomplexverbindung enthält, erhalten werden, und
- c) das katalytisch aktive Fluid, gegebenenfalls nach Abtrennung wenigstens eines Teils der höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte, in die Reaktionszone zurückführt.

Der Austrag aus der Reaktionszone wird einer ein- oder mehrstufigen Trennoperation unterzogen, wobei zumindest ein die Hauptmenge des Hydroformylierungsprodukts enthaltender Strom und ein das katalytisch aktive Fluid enthaltender Strom erhalten werden. In Abhängigkeit von den angewandten Austrags- und Trennverfahren werden im Allgemeinen weitere Ströme erhalten, wie synthesesegashaltige Abgase, aus nicht umgesetzter ethylenisch ungesättigter Verbindung und gegebenenfalls gesättigtem Kohlenwasserstoff bestehende Ströme etc. Diese können ganz oder teilweise in die Reaktionszone zurückgeführt oder aus dem Verfahren ausgeschleust werden.

Bevorzugt wird aus der Reaktionszone ein flüssiger Austrag entnommen (Flüssigaustragsverfahren). Dieser flüssige Austrag enthält als wesentliche Bestandteile:

- i) das Hydroformylierungsprodukt, d. h. die aus dem eingesetzten Olefin oder Olefingemischen erzeugten Aldehyde,

- ii) die hochsiedenden Nebenprodukte der Hydroformylierung, wie sie z. B. aus der Aldolreaktion der gebildeten Aldehyde resultieren,
- iii) den homogen gelösten Hydroformylierungskatalysator und gegebenenfalls freien Liganden,
- iv) gegebenenfalls nicht umgesetzte Olefine,
- v) leichtsiedende Komponenten, wie Alkane, und
- vi) gelöstes Synthesegas.

Sofern zur Hydroformylierung ein inertes Lösungsmittel eingesetzt wird, ist auch dieses in dem flüssigen Austrag aus der Reaktionszone enthalten. In der Regel werden jedoch als Lösungsmittel die bei der Hydroformylierung (z. B. durch Aldolkondensation) gebildeten, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte eingesetzt.

Die Auftrennung des flüssigen Austrags aus der Reaktionszone unter Erhalt einer im Wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt enthaltenden Fraktion und unter Erhalt des katalytisch aktiven Fluids, das die höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte der Hydroformylierung und die darin gelöste Metallkomplexverbindung enthält, erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Dazu zählen Entspannungs- und thermische Auftrennungsschritte (Destillationen). Geeignete Trennapparaturen zur Destillation sind z. B. Destillationskolonnen, wie Bodenkolonnen, die gewünschtenfalls mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Ventilen etc. ausgerüstet sein können, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer etc.

Der flüssige Austrag aus der Reaktionszone kann beispielsweise zur Aufarbeitung zunächst einer ein- oder mehrstufigen Entgasung unterzogen werden.

In einer Ausführungsform mit einstufiger Entgasung wird z.B. der flüssige Austrag aus der Reaktionszone in ein Entspannungsgefäß entspannt, wobei in Folge der Drucker-niedrigung der Austrag in eine flüssige, den Hydroformylierungskatalysator und gegebenenfalls freien Liganden, die hochsiedenden Nebenprodukte der Hydroformylierung enthaltende Phase und eine den Hauptteil des gebildeten Hydroformylierungsprodukts, gegebenenfalls nicht umgesetzte Olefine, leicht siedende Komponenten und überschüssiges Synthesegas enthaltende gasförmige Phase aufgetrennt wird. Die das katalytisch aktive Fluid bildende flüssige Phase kann zur Recyclierung des Katalysators als Rückführstrom, gegebenenfalls nach Abtrennung wenigstens eines Teils der hochsiedenden Nebenprodukte, wieder in die Reaktionszone geleitet werden. Die Gasphase kann zur weiteren Aufarbeitung z. B. einem Kondensator zugeführt werden, in welchem das Hydroformylierungsprodukt flüssig abgeschieden wird. Die in dem Kondensator anfallende Gasphase, die im Wesentlichen nicht umgesetztes Synthese-

gas, nicht umgesetztes Olefin sowie Inertkomponenten enthält, kann, gegebenenfalls nach Abtrennung wenigstens eines Teils der Inertkomponenten, ganz oder teilweise in die Reaktionszone zurückgeführt werden.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform des Flüssigaustragsverfahrens mit Entgasung wird der flüssige Austrag aus der Reaktionszone zur Aufarbeitung einer zweistufigen Entgasung unterzogen. Dabei kann die erste Entgasungsstufe auch als eine Ruhezone ausgestaltet sein, in der kein Eintrag von Gas in die Flüssigphase erfolgt. Die in dieser Ruhe-/Entspannungsstufe erhaltene Gasphase besteht im Wesentlichen aus
- 10 Synthesegas. Die aus der Ruhe-/Entspannungsstufe erhaltene Flüssigphase kann in einer zweiten Entspannungsstufe (Entgasungsstufe) wiederum in eine Flüssigphase und eine Gasphase aufgetrennt werden. Die so erhaltene zweite Flüssigphase enthält im Allgemeinen die höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Neben-
- 15 produkte, den homogen gelösten ersten Hydroformylierungskatalysator und gegebenenfalls einen Teil des Hydroformylierungsprodukts. Die zweite Gasphase enthält das nicht umgesetzte Olefin, gesättigte Kohlenwasserstoffe und ebenfalls einen Teil des Hydroformylierungsprodukts. Zur Isolierung des katalytisch aktiven Fluids einerseits und einer die Hauptmenge des Hydroformylierungsprodukts enthaltenden
- 20 Fraktion andererseits kann sich an die zweite Entspannungsstufe eine thermische Aufarbeitung anschließen. Bei diesem thermischen Abtrennungsschritt kann es sich beispielsweise um eine Destillation handeln. Bevorzugt werden zur Destillation zweite Flüssigphase und zweite Gasphase aus dem zweiten Entspannungsschritt im
- 25 Gegenstrom geführt und so in besonders innigen Kontakt gebracht (stripfen). In einer bevorzugten Ausführungsform ist die zweite Entspannungsstufe als Kombination des Entspannungsschritts (Flash) mit einem thermischen Abtrennungsschritt ausgeführt (Flash/strip-Stufe).

- Alternativ zu den zuvor beschriebenen reinen Flüssigaustragsverfahren kann das so genannte Kreisgasverfahren eingesetzt werden, bei dem aus dem Gasraum der
- 30 Reaktionszone ein weiterer gasförmiger Austrag entnommen wird. Dieser gasförmige Austrag besteht im Wesentlichen aus Synthesegas, unumgesetzten Olefinen und Inertkomponenten, wobei nach Maßgabe des Dampfdrucks des Hydroformylierungsprodukts in der Reaktionszone auch ein Teil der gebildeten Hydroformylierungs-
- 35 produkte mit ausgeschleust werden. Aus dem Gasstrom kann das mitgeführte Hydroformylierungsprodukt z. B. durch Abkühlen auskondensiert und der vom Flüssiganteil befreite Gasstrom wieder zurück in die Reaktionszone geführt werden.

- Vorzugsweise sind die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Basen ausgewählt unter in dem katalytisch aktiven Fluid löslichen Basen, an eine Festphase
- 40 immobilisierten Basen und Kombinationen davon. Vorzugsweise ist die Base ausgewählt unter basischen Stickstoffverbindungen.

- Bevorzugt werden als Basen Stickstoffverbindungen eingesetzt, die keine primären und sekundären Stickstoffatome (d. h. solche, die noch gebundene H-Atome enthalten)
- 45 aufweisen. Basische Stickstoffverbindungen, die als Verunreinigung Verbindungen mit

primären und sekundären Stickstoffatomen enthalten, z. B. tertiäre Amine, die produktionsbedingt mit primären und/oder sekundären Aminen verunreinigt sind, können vor ihrem Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren einer Aufarbeitung zur Abtrennung wenigstens eines Teils dieser Verbindungen unterzogen werden.

5

Geeignete Basen sind z. B. Trialkylamine. Trialkylamine, die einen Siedepunkt unterhalb oder im Bereich der Produktaldehyde aufweisen, wie es in der Regel für Tri-(C₁-C₃-)alkylamine der Fall ist, eignen sich weniger, wenn die Produktaldehyde destillativ vom Reaktionsaustrag abgetrennt werden.

10

Des Weiteren bevorzugt ist die Base ausgewählt unter Dialkylarylaminen, bevorzugt Di-(C₁-C₄-)alkylarylaminen, wobei die Alkylgruppen und/oder die Arylgruppe zusätzlich substituiert sein können. Die Arylgruppe steht vorzugsweise für Phenyl. Dazu zählen z. B. N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N,2,4,6-Pentamethylanilin, Bis(4-(N,N-Dimethylamino)phenyl)methylen, 4,4'-Bis(N,N-dimethylamino)benzophenon etc.

15

Des Weiteren bevorzugt ist die Base ausgewählt unter Alkyldiarylaminen, bevorzugt (C₁-C₄-)Alkyldiarylaminen, wobei die Alkylgruppe und/oder die Arylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können. Dazu zählen z. B. Diphenylmethyamin und Diphenylethylamin.

20

Des Weiteren bevorzugt ist die Base ausgewählt unter Triarylaminen, wobei die Arylgruppen gegebenenfalls substituiert sein können, wie Triphenylamin etc. Des Weiteren bevorzugte Amine sind Tricycloalkylamine, wie Tricyclohexylamin.

25

Des Weiteren bevorzugt ist die Base ausgewählt unter stickstoffhaltigen Heterocyclen. Vorzugsweise sind die stickstoffhaltigen Heterocyclen ausgewählt aus der Gruppe der Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Chinoline, Isochinoline, Purine, Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Indolizine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Triazine, Indole, Isoindole, Oxazole, Oxazolidone, Oxazolidine, Morpholine, Piperazine, Piperidine und deren Derivaten.

30

Geeignete Derivate der zuvor genannten stickstoffhaltigen Heterocyclen können z. B. einen oder mehrere C₁-C₆-Alkylsubstituenten, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl etc., aufweisen.

35

Als Basen bevorzugte Heterocyclen sind Pyrrole, Indole, Pyridine, Chinoline und Triazole, die zusätzlich einen oder mehrere C₁-C₆-Alkylsubstituenten aufweisen können. Dazu zählen beispielsweise 3-Alkylindole, wie 3-Methylindol, 2,6-Dialkylpyridine, wie 2,6-Dimethylpyridin, Chinolin und 1-H-Benzotriazol.

40

Die zuvor genannten Basen können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen eingesetzt werden.

Beim Einsatz wenigstens einer in dem katalytisch aktiven Fluid löslichen Base wird in der Reaktionszone vorzugsweise ein molares Verhältnis von Base zu Phosphoramidit-

5 Verbindung von 0,01:1 bis 5:1, vorzugsweise von 0,1:1 bis 1,5:1, aufrecht erhalten. Dazu kann beispielsweise der pH-Wert der Reaktionsmischung in regelmäßigen Abständen kontrolliert und im Bedarfsfall Base der Reaktionsmischung zugesetzt werden.

10 Sofern die Aufarbeitung des Reaktionsaustrags, wie zuvor beschrieben, einen thermischen Trennschritt umfasst, werden vorzugsweise hochsiedende lösliche Basen eingesetzt, die unter den Bedingungen der thermischen Aufarbeitung einen ausreichend höheren Siedepunkt aufweisen als die Hydroformylierungsprodukte.

Bevorzugt erfolgt die Auftrennung des Austrags aus der Reaktionszone so, dass die dabei erhaltene, das Hydroformylierungsprodukt enthaltende Fraktion im Wesentlichen frei von der eingesetzten Base ist. Bevorzugt erfolgt die Auftrennung des Austrags aus 15 der Reaktionszone des Weiteren so, dass die Base im Wesentlichen in der das katalytisch aktive Fluid bildenden Fraktion enthalten ist und mit diesem in die Reaktionszone zurückgeführt wird.

20 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Base wenigstens eine an eine Festphase immobilisierte Base eingesetzt. Geeignete immobilisierte Basen sind prinzipiell die dem Fachmann bekannten basischen Ionenaustauscher. Die Festphase dieser basischen Ionenaustauscher umfasst beispielsweise eine Polymermatrix. Dazu zählen z. B. Polystyrolmatrices, die neben Styrol wenigstens ein vernetzendes Monomer, z. B. Divinylbenzol, sowie gegebenenfalls weitere Comonomere 25 einpolymerisiert enthalten. Geeignet sind weiterhin Polyacrylmatrices, die durch Polymerisation wenigstens eines (Meth)acrylats, wenigstens eines vernetzenden Monomers sowie gegebenenfalls weiterer Comonomere erhalten werden. Geeignete Polymermatrices sind auch Phenol-Formaldehyd-Harze und Polyalkylamin-Harze, die beispielsweise durch Kondensation von Polyaminen mit Epichlorhydrin erhalten 30 werden.

Die an die Festphase direkt oder über eine Spacergruppe gebundenen so genannten Ankergruppen (deren locker gebundene Gegenionen gegen gleichsinnig geladene Ionen ausgetauscht werden können) sind vorzugsweise ausgewählt unter stickstoffhaltigen Gruppen, vorzugsweise tertiären und quartären Aminogruppen. Bevorzugt 35 sind Ankergruppen, die in der freien Basenform vorliegen.

Geeignete funktionelle Gruppen sind z. B. (geordnet nach abnehmender Basizität):

40	$-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{ OH}^-$	z. B. Duolite A 101
	$-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH OH}^-$	z. B. Duolite A 102
	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	z. B. Amberlite IRA 67
	$-\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	
	$-\text{CH}_2\text{NH}_2$	z. B. Duolite A 365

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sowohl stark als auch schwach basische Ionenaustauscher, bevorzugt sind schwach basische Ionenaustauscher. Unter den schwach basischen Ionenaustauschern sind solche, die tertiäre Aminogruppen aufweisen bevorzugt. Stark basische Ionenaustauscher weisen in der Regel quaternäre Ammoniumgruppen als Ankergruppen auf. Ein schwach basischer Ionenaustauscher ist in der Regel dadurch charakterisiert, dass er nach der Regenerierung in der freien Basenform vorliegt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete kommerziell erhältliche Ionenaustauscher sind z. B. Amberlite® IRA 67 und Amberlyst A21.

Üblicherweise enthalten Ionenaustauscher eine hydrophile Sphäre von gebundenem Wasser. Bevorzugt werden die an eine Festphase immobilisierten Basen vor ihrem Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren mit wenigstens einem wasserfreien Lösungsmittel in Kontakt gebracht, um gebundenes Wasser teilweise oder vollständig zu entfernen. Besonders bevorzugt erfolgt dabei zunächst eine Behandlung mit einem wasserlöslichen bzw. wassermischbaren Lösungsmittel und anschließend mit einem im Wesentlichen wasserunlöslichen Lösungsmittel. Geeignete mit Wasser mischbare Lösungsmittel sind z.B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol etc. Geeignete im Wesentlichen wasserunlösliche Lösungsmittel sind z. B. Aromaten, wie Toluol und Xylole, Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische sowie hochsiedende Alkohole, z. B. 2-Propylheptanol. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Ionenaustauscher auch in im Wesentlichen wasserfreiem Medium geeignet sind, Phosphoramiditverbindungen gegenüber einem Abbau zu stabilisieren bzw. die entsprechenden Hydroformylierungskatalysatoren vor einer Deaktivierung zu schützen.

Das Inkontaktbringen des katalytisch aktiven Fluids mit einer immobilisierten Base erfolgt vorzugsweise, indem man aus der Reaktionszone einen flüssigen Austrag entnimmt und vor oder nach seiner Auftrennung mit der immobilisierten Base in Kontakt bringt. Bevorzugt wird die aus dem Austrag nach seiner Auftrennung gewonnene, das katalytisch aktive Fluid bildende Fraktion mit der immobilisierten Base in Kontakt gebracht. Die Base kann sowohl in Form einer Aufschlämmung als auch in Form einer Packung, z. B. als Festbett, vorliegen.

Das Regenerieren der immobilisierten Base erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z. B. durch Behandlung mit wässriger Base. Geeignete Basen sind beispielsweise Ammoniak, Alkalicarbonate, wie Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat, Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid. Bevorzugt erfolgt dabei vor dem Regenerieren zunächst eine Behandlung mit einem der zuvor genannten wasserlöslichen bzw. wassermischbaren Lösungsmittel. Vorzugsweise schließt sich an die Regeneration wenigstens ein Spülschritt mit einem trockenen organischen Lösungsmittel, wie zuvor beschrieben, an. Besonders bevorzugt erfolgt auch dabei zunächst eine Behandlung mit einem wasserlöslichen bzw.

wassermischbaren Lösungsmittel und anschließend mit einem im Wesentlichen wasserunlöslichen Lösungsmittel.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Kombination aus wenigstens einer in dem katalytischen Fluid löslichen Base und wenigstens einer an eine Festphase immobilisierten Base eingesetzt. Die Basenpaare werden dabei so ausgewählt, dass die immobilisierten Basen befähigt sind, aus den durch Umsetzung der löslichen Basen mit Säuren erhaltenen Säure-Base-Addukten die löslichen Basen zumindest teilweise freizusetzen. Dazu werden die Basen so
10 ausgewählt, dass die Basenstärken der flüssigen Basen unter den Reaktionsbedingungen geringer sind als die Basenstärken der immobilisierten Basen. Diese Basenstärken kann der Fachmann durch einfache Routineexperimente ermitteln. Einen guten Anhaltspunkt geben die für den Einsatz in wässrigen Systemen im Allgemeinen bekannten pK_b -Werte der Basen.

15 Für den Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignete Phosphoramiditverbindungen sind in der WO 00/56451, WO 02/083695, WO 03/018192 und der deutschen Patentanmeldung 102 43 138.8 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

20 Bevorzugt handelt es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems um Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Os oder Ir, speziell um Rh, Co, Ir oder Ru.

Im Folgenden umfasst der Ausdruck "Alkyl" geradkettige und verzweigte Alkylgruppen.
25 Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_1 - C_{20} -Alkyl, bevorzugterweise C_1 - C_{12} -Alkyl-, besonders bevorzugt C_1 - C_8 -Alkyl- und ganz besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl,
30 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylheptyl,
35 Nonyl, Decyl.

Der Ausdruck "Alkyl" umfasst auch substituierte Alkylgruppen, welche im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3$,
40 $COOH$, Carboxylat, $-SO_3H$ und Sulfonat, tragen können, worin E^1 , E^2 und E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten.

Der Ausdruck "Alkylen" im Sinne der vorliegenden Erfindung steht für geradkettige
45 oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Der Ausdruck "Cycloalkyl" umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte Cycloalkylgruppen, vorzugsweise C₅-C₇-Cycloalkylgruppen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, die im Falle einer Substitution, im

5 Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy und Halogen, tragen können.

Der Ausdruck "Heterocycloalkyl" im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 4 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1 oder 2 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ersetzt sind und die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei im Falle einer Substitution, diese heterocycloaliphatischen Gruppen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders

15 bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Aryl, COOR^f (R^f = Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl), COO⁻M⁺ und NE¹E², bevorzugt Alkyl, tragen können. Beispielhaft für solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidiny, Piperidiny, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny, Imidazolidiny, Pyrazolidiny, Oxazolidiny, Morpholidiny, Thiazolidiny, Isothiazolidiny, Isoxazolidiny, Piperaziny-, Tetrahydrothiopheny, Tetrahydrofurany, Tetrahydropyranly, Dioxany genannt.

Der Ausdruck "Aryl" umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte Arylgruppen, und steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xyly, Mesityl, Naphthyl, Fluoreny, Anthraceny, Phenanthrenyl oder Naphthaceny, besonders

25 bevorzugt für Phenyl oder Naphthyl, wobei diese Arylgruppen im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Nitro, Cyano oder Halogen, tragen können.

Der Ausdruck "Hetaryl" umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder substituierte, heterocycloaromatische Gruppen, vorzugsweise die Gruppen Pyridyl, Chinoliny, Acridiny, Pyridaziny, Pyrimidiny, Pyraziny, sowie die Untergruppe der "Pyrrolgruppe", wobei diese heterocycloaromatischen Gruppen im Falle einer

35 Substitution im Allgemeinen 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl oder Halogen, tragen können.

Der Ausdruck "Pyrrolgruppe" steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für eine Reihe unsubstituierter oder substituierter, heterocycloaromatischer Gruppen, die strukturell vom Pyrrolgrundgerüst abgeleitet sind und ein pyrrolisches Stickstoffatom im Heterocyclus enthalten, das kovalent mit anderen Atomen, beispielsweise einem Pnicogenatom, verknüpft werden kann. Der Ausdruck "Pyrrolgruppe" umfasst somit die unsubstituierten oder substituierten Gruppen Pyrroly, Imidazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Purinyl, Indazolyl, Benzotriazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,3,4-Triazolyl und Carbazolyl, die im Falle

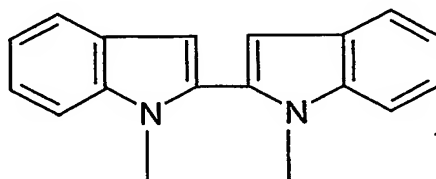
45

einer Substitution im Allgemeinen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen, tragen können. Eine bevorzugte substituierte Indolylgruppe ist die 3-Methyl-indolyl-

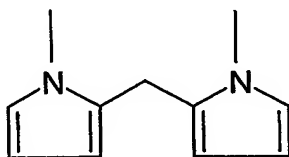
Dementsprechend umfasst der Ausdruck "Bispyrrolgruppe" im Sinne der vorliegenden Erfindung zweibindige Gruppen der Formel

Py-I-Py,

die zwei durch direkte chemische Bindung oder Alkylen-, Oxa-, Thio-, Imino-, Silyl oder Alkyliminogruppen vermittelte Verknüpfung, verbundene Pyrrolgruppen enthalten, wie die Bisindoldiyl-Gruppe der Formel



als Beispiel für eine Bispyrrolgruppe, die zwei direkt verknüpfte Pyrrolgruppen, in diesem Falle Indolyl, enthält, oder die Bispyrroldiylmethan-Gruppe der Formel



als Beispiel für eine Bispyrrolgruppe, die zwei über eine Methylengruppe verknüpfte Pyrrolgruppen, in diesem Falle Pyrrolyl, enthält. Wie die Pyrrolgruppen können auch die Bispyrrolgruppen unsubstituiert oder substituiert sein und im Falle einer Substitution pro Pyrrolgruppeneinheit im Allgemeinen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen, tragen, wobei bei diesen Angaben zur Anzahl möglicher Substituenten die Verknüpfung der Pyrrolgruppeneinheiten durch direkte chemische Bindung oder durch die mittels der vorstehend genannten Gruppen vermittelte Verknüpfung nicht als Substitution betrachtet wird.

Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C_1 - C_4 -Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-

Butanol und tert.-Butanol. Dazu zählen weiterhin die primären Amide und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivate.

- Die obigen Erläuterungen zu den Ausdrücken "Alkyl", "Cycloalkyl", "Aryl",
5 "Heterocycloalkyl" und "Hetaryl" gelten entsprechend für die Ausdrücke "Alkoxy",
"Cycloalkoxy", "Aryloxy", "Heterocycloalkoxy" und "Hetaryl oxy".

- Der Ausdruck "Acyl" steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für Alkanoyl- oder
Aroylgruppen mit im Allgemeinen 2 bis 11, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,
10 beispielsweise für die Acetyl-, Propanoyl-, Butanoyl-, Pentanoyl-, Hexanoyl-,
Heptanoyl-, 2-Ethylhexanoyl-, 2-Propylheptanoyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-Gruppe.

- Die Reste E¹ bis E¹² sind unabhängig voneinander ausgewählt unter Wasserstoff,
Alkyl, Cycloalkyl und Aryl. Die Gruppen NE¹E², NE⁴E⁵, NE⁷E⁸ und NE¹⁰E¹¹ stehen
15 vorzugsweise für N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-Dipropylamino, N,N-
Diisopropylamino, N,N-Di-n-butylamino, N,N-Di-t.-butylamino, N,N-Dicyclohexylamino
oder N,N-Diphenylamino.

- Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.
20

- M⁺ steht für ein Kationäquivalent, d. h. für ein einwertiges Kation oder den einer posi-
tiven Einfachladung entsprechenden Anteil eines mehrwertigen Kations. Das Kation M⁺
dient lediglich als Gegenion zur Neutralisation negativ geladener Substituenten-
gruppen, wie der COO- oder der Sulfonat-Gruppe und kann im Prinzip beliebig gewählt
25 werden. Vorzugsweise werden deshalb Alkalimetall-, insbesondere Na⁺, K⁺, Li⁺-Ionen
oder Onium-Ionen, wie Ammonium-, Mono-, Di-, Tri-, Tetraalkylammonium-,
Phosphonium-, Tetraalkylphosphonium- oder Tetraarylphosphonium-Ionen verwendet.

- Entsprechendes gilt für das Anionäquivalent X⁻, das lediglich als Gegenion positiv
30 geladener Substituentengruppen, wie den Ammoniumgruppen, dient und beliebig
gewählt werden kann unter einwertigen Anionen und den einer negativen Einfach-
ladung entsprechenden Anteilen eines mehrwertigen Anions. Geeignete Anionen sind
z.B. Halogenid-Ionen X⁻, wie Chlorid und Bromid. Bevorzugte Anionen sind Sulfat und
Sulfonat, z.B. SO₄²⁻, Tosylat, Trifluormethansulfonat und Methylsulfonat.

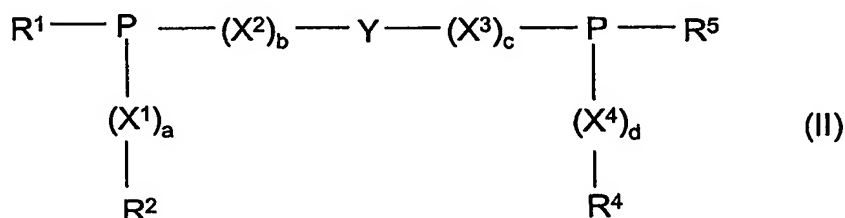
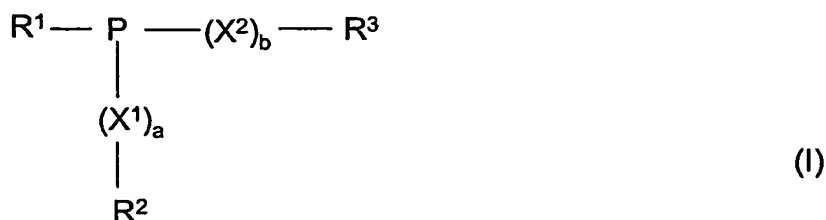
- 35 Die Werte für x und y stehen für eine ganze Zahl von 1 bis 240, vorzugsweise für eine
ganze Zahl von 3 bis 120.

- Kondensierte Ringsysteme können durch Anellierung verknüpfte (ankondensierte)
40 aromatische, hydroaromatische und cyclische Verbindungen sein. Kondensierte
Ringsysteme bestehen aus zwei, drei oder mehr als drei Ringen. Je nach der
Verknüpfungsart unterscheidet man bei kondensierten Ringsystemen zwischen einer
ortho-Anellierung, d. h. jeder Ring hat mit jedem Nachbarring jeweils eine Kante, bzw.
zwei Atome gemeinsam, und einer peri-Anellierung, bei der ein Kohlenstoffatom mehr

als zwei Ringen angehört. Bevorzugt unter den kondensierten Ringsystemen sind ortho-kondensierte Ringsysteme.

Vorzugsweise ist die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte

- 5 Phosphoramiditverbindung ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formeln I oder II



- 10 worin

R^1 und R^5 unabhängig voneinander für über das Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppen stehen,

- 15 R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

oder R^1 gemeinsam mit R^2 und/oder R^4 gemeinsam mit R^5 eine zweibindige Gruppe bilden, die mindestens eine über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppe enthält,

20

Y für eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 2 bis 20 Brückenatomen zwischen den flankierenden Bindungen steht,

- 25 X^1 , X^2 , X^3 und X^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter O, S, $\text{SiR}^\alpha\text{R}^\beta$ und NR^γ , worin R^α , R^β und R^γ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, und

a , b , c und d unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen.

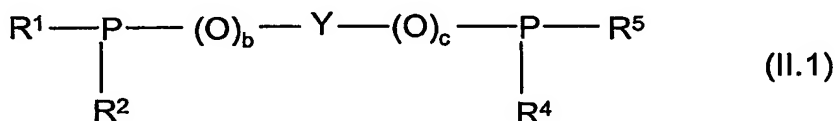
30

Die Reste R^2 , R^3 und R^4 in den Formeln (I) und (II) können unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Alkylreste 1, 2,

3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Heterocycloalkoxy, Aryloxy, Hetaryloxy, Hydroxy, Thiol, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, COOH, Carboxylat, SO₃H, Sulfonat, NE⁷E⁸, NE⁷E⁸E⁹⁺X⁻, Halogen, Nitro, Acyl oder Cyano aufweisen können, worin E⁷, E⁸ und E⁹ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, oder Aryl bedeuten und X⁻ für ein Anionäquivalent steht, und wobei die Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- und Hetarylreste R², R³ und R⁴ je 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten aufweisen können, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für die Alkylreste R², R³ und R⁴ genannten Substituenten.

Vorteilhaft stehen auch die Substituenten R², R³ und/oder R⁴ für über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppen.

Besonders bevorzugt sind die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Phosphoramiditverbindungen ausgewählt unter Chelatphosphoramiditen. Besonders bevorzugte Chelatphosphoramidite sind die Phosphoramiditverbindungen der allgemeinen Formel II.1

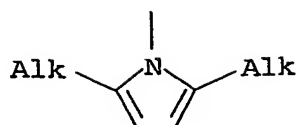


worin

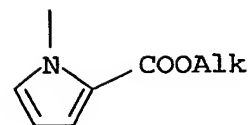
R¹, R², R⁴, R⁵, Y, b und c die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform stehen die Substituenten R¹, R², R⁴ und R⁵ für über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppen, wobei R¹ und R² bzw. R⁴ und R⁵ nicht miteinander verbunden sind. Die Bedeutung des Begriffs Pyrrolgruppe entspricht dabei der zuvor gegebenen Definition.

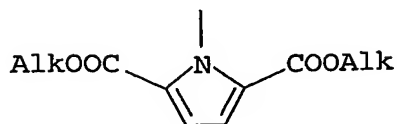
Bevorzugt sind Phosphorchelatverbindungen, in denen die Reste R¹, R², R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Gruppen der Formeln III.a bis III.k



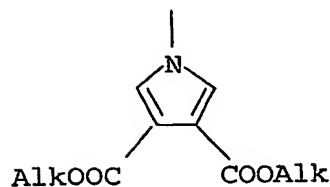
(III.a)



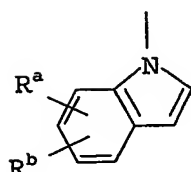
(III.b)



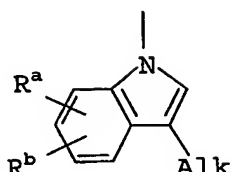
(III.c)



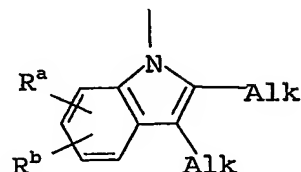
(III.d)



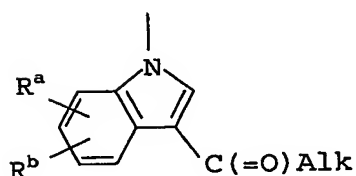
(III.e)



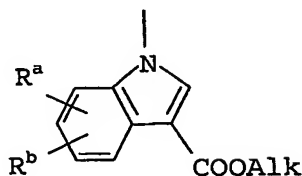
(III.f)



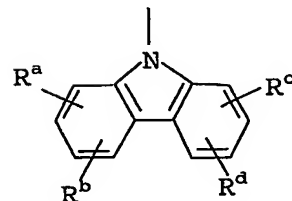
(III.g)



(III.h)



(III.i)



(III.k)

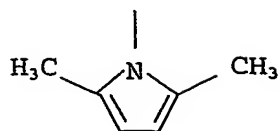
35 worin

Alk eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe ist und

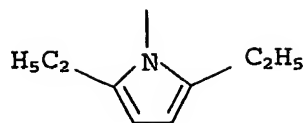
40 R^a, R^b, R^c und R^d unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Carboxyl stehen.

Zur Veranschaulichung werden im Folgenden einige vorteilhafte Pyrrolgruppen aufgelistet:

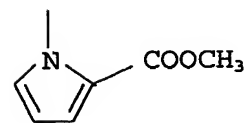
20



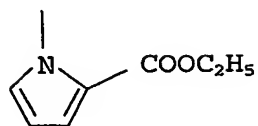
(III.a1)



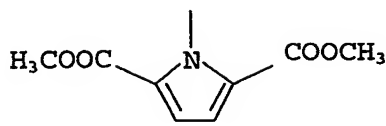
(III.a2)



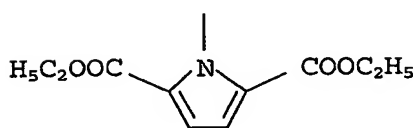
(III.b1)



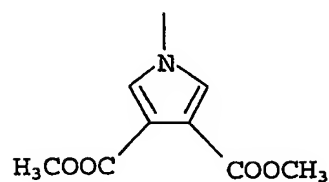
(III.b2)



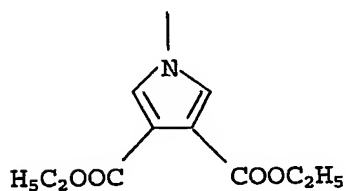
(III.c1)



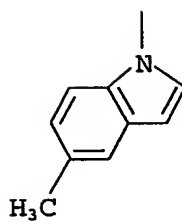
(III.c2)



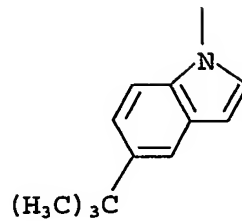
(III.d1)



(III.d2)

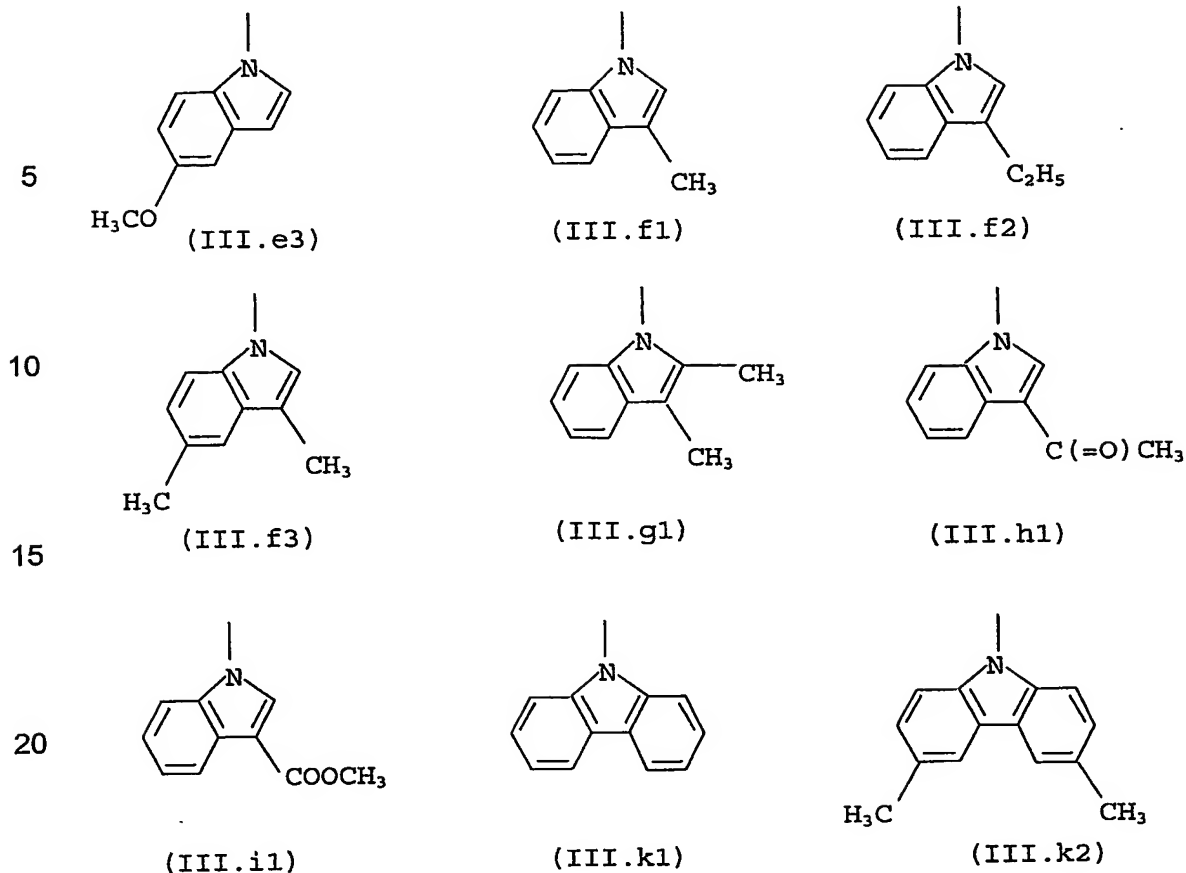


(III.e1)



(III.e2)

21



25

Besonders vorteilhaft ist die 3-Methylindolylgruppe (Skatolylgruppe) der Formel III.f1. Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von Liganden, die eine oder mehrere 3-Methylindolylgruppe(n) an das Phosphoratom gebunden aufweisen, zeichnen sich bereits ohne Stabilisierung durch eine Base durch eine besonders hohe Stabilität und somit besonders lange Katalysatorstandzeiten aus.

30

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann in den Formeln I, II und II.1 der Substituent R¹ gemeinsam mit dem Substituenten R² und/oder der Substituent R⁴ gemeinsam mit dem Substituenten R⁵ eine über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppe enthaltende zweibindige Gruppe der Formel

35

Py-I-W

40 bilden,

worin

Py eine Pyrrolgruppe ist,

45

22

I für eine chemische Bindung oder für O, S, SiR^πR^χ, NR^ω oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₀-Alkylen, bevorzugt CR^λR^μ, steht,

W für Cycloalkyloxy oder -amino, Aryloxy oder -amino, Hetaryloxy oder -amino steht

5

und

R^π, R^χ, R^ω, R^λ und R^μ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

10

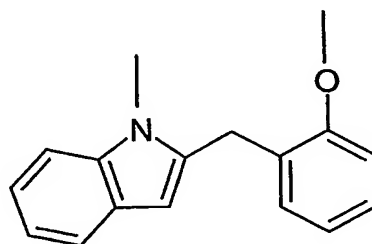
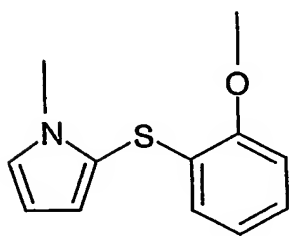
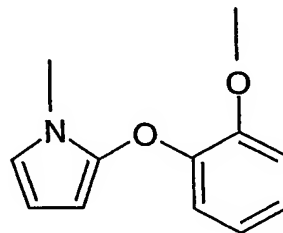
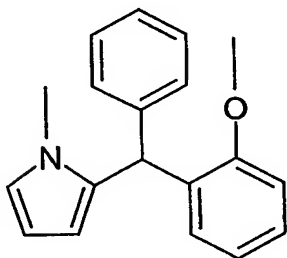
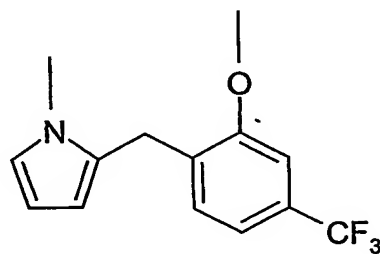
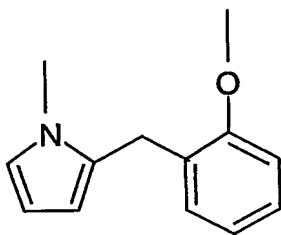
wobei die hierbei verwendeten Bezeichnungen die eingangs erläuterte Bedeutung haben.

Bevorzugte zweibindige Gruppen der Formel

15

Py-I-W

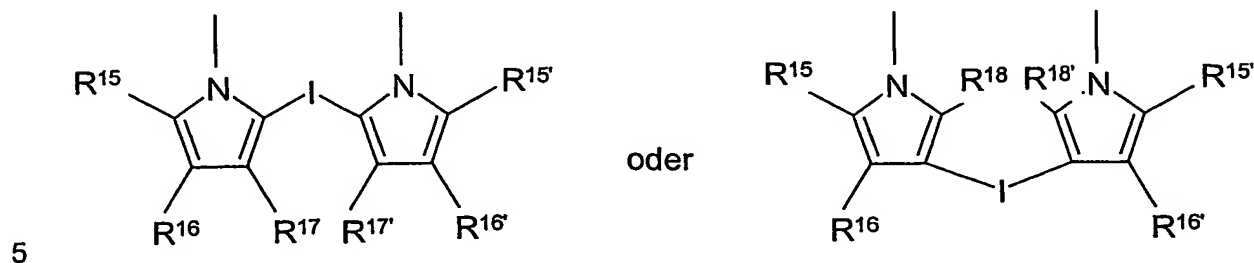
sind z. B.



20

23

Bevorzugt sind Phosphoramidite, worin der Substituent R^1 gemeinsam mit dem Substituenten R^2 und/oder der Substituent R^4 gemeinsam mit dem Substituenten R^5 eine Bispyrrolgruppe der Formel



bildet, worin

10 I für eine chemische Bindung oder für O, S, $SiR^{\pi}R^{\chi}$, NR^{θ} oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{10} -Alkylen, bevorzugt $CR^{\lambda}R^{\mu}$, steht, worin R^{π} , R^{χ} , R^{θ} , R^{λ} und R^{μ} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

15 R^{15} , $R^{15'}$, R^{16} , $R^{16'}$, R^{17} , $R^{17'}$, R^{18} und $R^{18'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $W'COOR^f$, $W'COO^+M^+$, $W'(SO_3)R^f$, $W'(SO_3)^+M^+$, $W'PO_3(R^f)(R^g)$, $W'(PO_3)^{2-}(M^+)_2$, $W'NE^{10}E^{11}$, $W'(NE^{10}E^{11}E^{12})^+X^-$, $W'OR^f$, $W'SR^f$, $(CHR^gCH_2O)_xR^f$, $(CH_2NE^{10})_xR^f$, $(CH_2CH_2NE^{10})_xR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

20

worin

25 W' für eine Einfachbindung, ein Heteroatom, eine Heteroatom-haltige Gruppe oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

R^f , E^{10} , E^{11} , E^{12} jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

30 R^g für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kationäquivalent steht,

X^- für ein Anionäquivalent steht und

35

x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

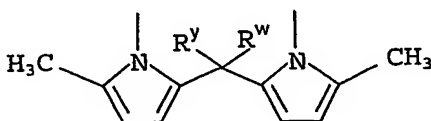
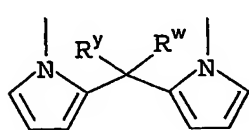
24

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^{15} und R^{16} und/oder $R^{15'}$ und $R^{16'}$ zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können.

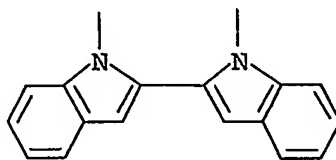
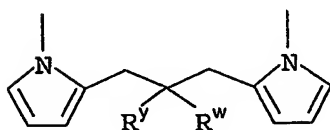
- 5 Vorzugsweise steht I für eine chemische Bindung oder eine C₁-C₄-Alkylengruppe, besonders bevorzugt eine Methylengruppe.

Zur Veranschaulichung werden im Folgenden einige vorteilhafte "Bispyrrolylgruppen" aufgelistet:

10



15

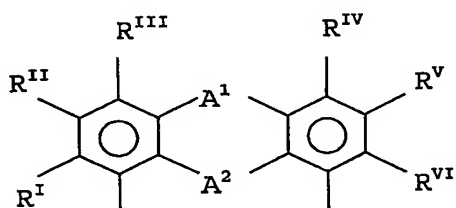


20

- a: $R^y, R^w = H$
 b: $R^y = H$
 $R^w = C_6H_5$
 c: $(R^y + R^w) = C_4H_8$

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist die verbrückende Gruppe Y in den Formel (I), (II) und (II.1) ausgewählt unter Gruppen der Formeln IV.a bis IV.u

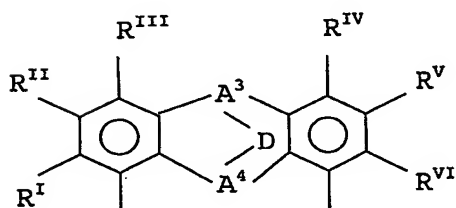
25



30

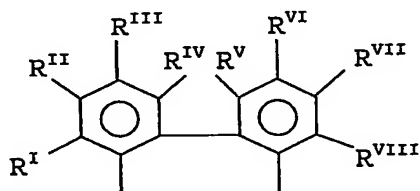
(IV.a)

35



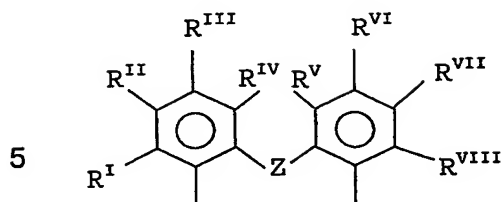
40

(IV.b)

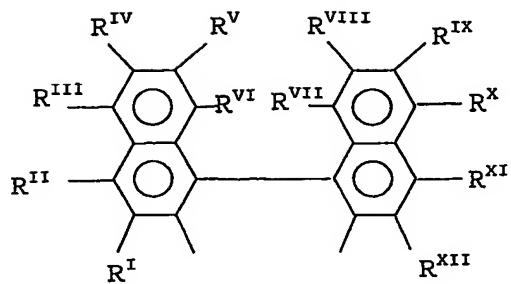


(IV.c)

25



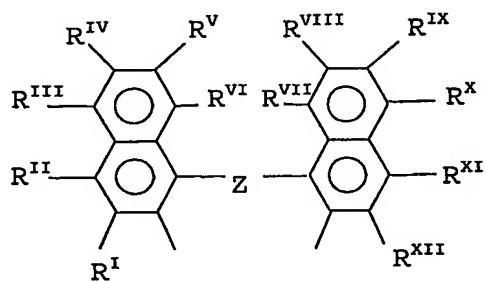
(IV.d)



(IV.e)

10

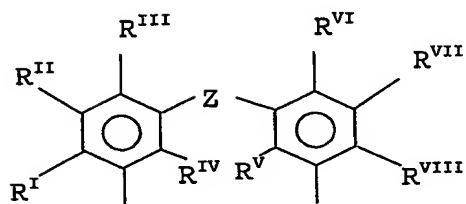
15



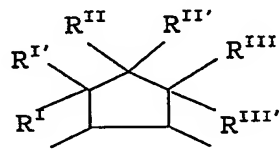
(IV.f)

20

25



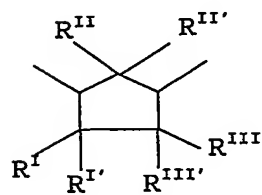
(IV.g)



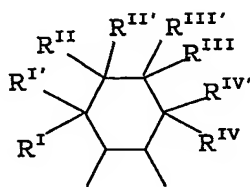
(IV.h)

30

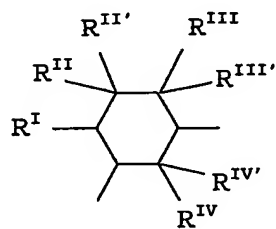
35



(IV.i)



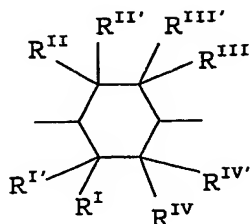
(IV.k)



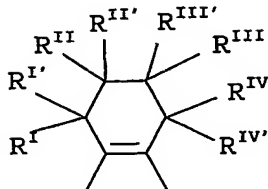
(IV.l)

26

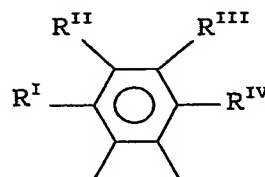
5



(IV.m)

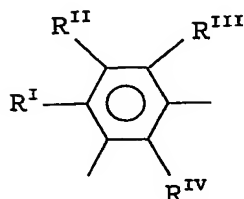


(IV.n)

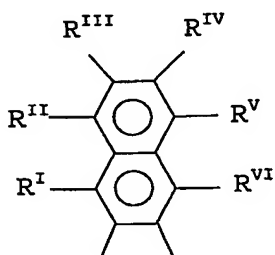


(IV.o)

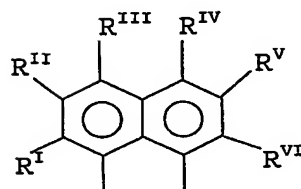
10



(IV.p)



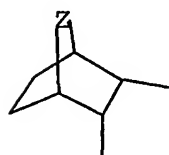
(IV.q)



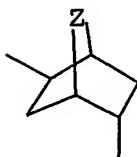
(IV.r)

15

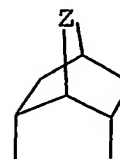
20



(IV.s)



(IV.t)



(IV.u)

25

worin

- 30 $R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV}, R^{V}, R^{VI}, R^{VII}, R^{VIII}, R^X, R^Y, R^{XI}$ und R^{XII} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Hydroxy, Thiol, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl, Acyl oder Cyano stehen, worin E^1 und E^2 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

35

35 Z für O, S, NR^{δ} oder $SiR^{\delta}R^{\epsilon}$ steht, wobei R^{δ} und R^{ϵ} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

40

oder Z für eine C_1 - C_4 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,

oder Z für eine C₂-C₄-Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR^δ oder SiR^δR^ε unterbrochen ist,

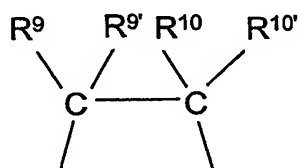
- 5 wobei in den Gruppen der Formel IV.a und IV.b zwei benachbarte Reste R^I bis R^{VI} gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können,

wobei in den Gruppen der Formeln IV.h bis IV.n zwei geminale Reste R^I, R^{I'}; R^{II}, R^{II'}; R^{III}, R^{III'} und/oder R^{IV}, R^{IV'} auch für Oxo oder ein Ketal davon stehen können,

- 10 A¹ und A² unabhängig voneinander für O, S, SiR^φR^γ, NRⁿ oder CR^IR^K stehen, wobei R^φ, R^γ, Rⁿ, R^I und R^K unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

- 15 A³ und A⁴ unabhängig voneinander für SiR^φ, N oder CR^I stehen,

D für eine zweibindige Brückengruppe der allgemeinen Formel



20

steht, in der

R⁹, R^{9'}, R¹⁰ und R^{10'} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen,

25

wobei R^{9'} auch gemeinsam mit R^{10'} für den Bindungsanteil einer Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, an die R^{9'} und R^{10'} gebunden sind, stehen kann, und/oder R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, auch für einen 4- bis 8-gliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen können, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f, COO⁻M⁺, SO₃R^f, SO₃⁻M⁺, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵, NE⁴E⁵E⁶⁺X⁻, OR^f, SR^f, (CHR^eCH₂O)_yR^f, (CH₂N(E⁴))_yR^f, (CH₂CH₂N(E⁴))_yR^f, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano, stehen, worin

30

35

R^f, E⁴, E⁵ und E⁶ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

40

R^e für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

5

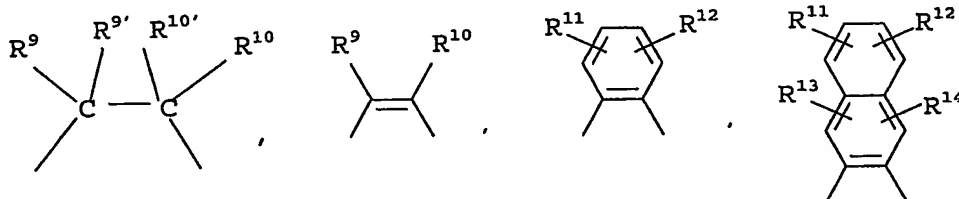
y für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht.

Bevorzugt steht die Brückengruppe Y für eine Gruppe der Formel IV.a, worin die Gruppen A^1 und A^2 ausgewählt sind aus den Gruppen O, S und CR^iR^k , insbesondere unter O, S, der Methylengruppe ($R^i = R^k = H$), der Dimethylmethylengruppe ($R^i = R^k = CH_3$), der Diethylmethylengruppe ($R^i = R^k = C_2H_5$), der Di-n-propyl-methylengruppe ($R^i = R^k = n\text{-Propyl}$) oder der Di-n-butylmethylengruppe ($R^i = R^k = n\text{-Butyl}$). Insbesondere sind solche Brückengruppen Y bevorzugt, in denen A^1 von A^2 verschieden ist, wobei A^1 bevorzugt eine CR^iR^k -Gruppe und A^2 bevorzugt eine O- oder S-Gruppe, besonders bevorzugt eine Oxagruppe O ist.

15

Bevorzugt steht die Brückengruppe Y für eine Gruppe der Formel IV.b, worin D für eine zweibindige Brückengruppe steht, die ausgewählt ist aus den Gruppen

20

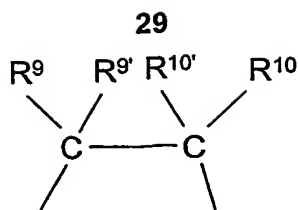


25

in denen R^9 , R^9 , R^{10} und $R^{10'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C_3 - C_4 -Alkylengruppe verbunden sind und R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, COOH, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- $NE^1E^2E^3X^-$, Aryl oder Nitro stehen können. Vorzugsweise stehen die Gruppen R^9 , R^9 , R^{10} und $R^{10'}$ für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder Carboxylat und die Gruppen R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxylat, Sulfonat oder C_1 - C_8 -Aryl. Besonders bevorzugt stehen R^9 , R^9 , R^{10} , $R^{10'}$, R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} für Wasserstoff. Für den Einsatz in einem wässrigen Reaktionsmedium sind solche Pnicogenchelatverbindungen bevorzugt, in denen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1 der Gruppen R^{11} , R^{12} , R^{13} und/oder R^{14} für eine COO^-M^+ , eine $SO_3^-M^+$ oder eine $(NE^1E^2E^3)^+X^-$ -Gruppe stehen, wobei M^+ und X^- die vorstehend genannte Bedeutung haben.

40

Besonders bevorzugte Brückengruppen D sind die Ethylengruppe



und die 1,2-Phenylengruppe



5

In den Brückengruppen Y der Formel IV.a und IV.b sind die Substituenten R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^VI vorzugsweise ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl. Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform stehen R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^VI für Wasserstoff. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen R^I und R^VI unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Vorzugsweise sind R^I und R^VI ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} und R^V für Wasserstoff. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen R^{II} und R^V unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Vorzugsweise sind R^{II} und R^V ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^I , R^{III} , R^{IV} und R^VI für Wasserstoff.

Wenn in den Brückengruppen Y der Formel IV.a und IV.b zwei benachbarte Reste, ausgewählt unter R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^VI für ein ankondensiertes, also anelliertes, Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, $COOR^f$, Alkoxycarbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthalinringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring insgesamt 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf.

Bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.c, worin R^{IV} und R^V unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Vorzugsweise sind R^{IV} und R^V ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^I , R^{II} , R^{III} , R^VI , R^{VII} und R^{VIII} für Wasserstoff.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.c, worin R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt stehen R^I und R^{VIII} für tert.-Butyl. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^VI , R^{VII} für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen

in diesen Verbindungen R^{III} und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{III} und R^{VI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

- 5 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.c, worin R^{II} und R^{VII} für Wasserstoff stehen. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^I , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^{VI} und R^{VIII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^I , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^{VI} und R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

10

Weiterhin bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.d, worin Z für eine C_1 - C_4 -Alkylengruppe, insbesondere Methylen, steht. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{IV} und R^V unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{IV} und R^V unabhängig voneinander ausgewählt unter

- 15 Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Die Reste R^I , R^{II} , R^{III} , R^{VI} , R^{VII} und R^{VIII} stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

- 20 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.d, worin Z für eine C_1 - C_4 -Alkylenbrücke steht, die wenigstens einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest aufweist. Besonders bevorzugt steht Z für eine Methylenbrücke, die zwei C_1 - C_4 -Alkylreste, insbesondere zwei Methylreste, aufweist. Vorzugsweise stehen in diesen Verbindungen die Reste R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

25

Weiterhin bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.e, worin R^I und R^{XI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Insbesondere sind R^I und R^{XI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Methoxy und Alkoxycarbonyl, bevorzugt Methoxycarbonyl. Besonders bevorzugt

30

35 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.f, worin R^I und R^{XI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Insbesondere sind R^I und R^{XI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen die Reste R^{II} bis R^{XI} für Wasserstoff.

- 40 Weiterhin bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.g, worin Z für eine C_1 - C_4 -Alkylengruppe steht, die wenigstens einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweist. Besonders bevorzugt steht Z für eine Methylengruppe, die zwei C_1 - C_4 -Alkylreste, speziell zwei Methylreste, aufweist. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen die Reste R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Insbesondere sind R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Die Reste R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^{VI} und R^{VII}

45

stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.h, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} und R^{III} für Wasserstoff stehen.

- 5 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.h worin R^{II} und R^{II} gemeinsam für eine Oxo-Gruppe oder ein Ketal davon stehen und die übrigen Reste für Wasserstoff stehen.

- 10 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.i, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} und R^{III} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.i, worin R^{II} und R^{II} gemeinsam für eine Oxo-Gruppe oder ein Ketal davon stehen und die übrigen Reste für Wasserstoff stehen.

- 15 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.k, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

- 20 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.l, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.m, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

- 25 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.n, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.o, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

- 30 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.o, worin einer der Reste R^I bis R^{IV} für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy steht. Besonders bevorzugt steht dann wenigstens einer der Reste R^I bis R^{IV} für Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl oder Methoxy.

- 35 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.p, worin R^I , R^{II} , R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.

- 40 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.p, worin einer der Reste R^I , R^{II} , R^{III} oder R^{IV} für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy steht. Besonders bevorzugt steht dann einer der Reste R^I bis R^{IV} für Methyl, Ethyl, tert.-Butyl oder Methoxy.

- 45 Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.q, worin R^I und R^{VI} unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt sind R^I und R^{VI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl,

Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} und R^{V} für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen in den Verbindungen IV.q R^{I} , R^{II} , R^{IV} und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{I} , R^{II} , R^{IV} und R^{VI} dann unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.r, worin R^{I} und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt sind R^{I} und R^{VI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} und R^{V} für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{III} und R^{IV} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{III} und R^{IV} dann unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

Des Weiteren bevorzugt steht Y für eine Gruppe der Formel IV.s, IV.t oder IV.u, worin Z für CH_2 , C_2H_2 oder C_2H_4 steht.

In den Verbindungen der Formeln IV.s, IV.t und IV.u sind gleichermaßen für die dargestellten Bindungen zu den verbrückten Gruppen endo- und exo-Stellung möglich.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren können noch wenigstens einen weiteren Liganden, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF_3 , Phospholen, Phosphabenzolen, ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphitliganden und Mischungen davon, aufweisen.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $\text{H}_t\text{M}_u(\text{CO})_v\text{L}_w$ gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für eine Phosphoramiditverbindung und t, u, v, w für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen. Vorzugsweise stehen v und w unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus v und w steht bevorzugt für einen Wert von 1 bis 5. Dabei können die Komplexe gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen der zuvor beschriebenen weiteren Liganden aufweisen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man z. B. wenigstens eine Phosphoramiditverbindung, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der

VIII. Nebengruppe, gegebenenfalls wenigstens einen weiteren zusätzlichen Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.

- 5 Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-ethylhexanoat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammonium-hexachlororhodat(III) etc. Weiterhin
10 eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.

- Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder
15 Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch
20 Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

- Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe,
25 Cobaltcarboxylate, wie Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie der Cobalt-Caproat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

- 30 Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Cobalts, Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

- 35 Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z.B. BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$ und Lewis-Basen.

- Geeignete Olefin-Einsatzmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren sind prinzipiell alle Verbindungen, welche eine oder mehrere ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten. Dazu zählen Olefine mit endständigen und mit innenständigen Doppelbindungen, geradkettige und verzweigte Olefine, cyclische Olefine sowie
40 Olefine, die unter den Hydroformylierungsbedingungen im Wesentlichen inerte Substituenten aufweisen. Bevorzugt sind Olefin-Einsatzmaterialien, die Olefine mit 4 bis 12, besonders bevorzugt mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen enthalten. Bevorzugt sind
45 die zur Hydroformylierung eingesetzten Olefine ausgewählt unter linearen

(geradkettigen) Olefinen und Olefingemischen, die wenigstens ein lineares Olefin enthalten. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können insbesondere lineare α -Olefine, lineare interne Olefine und Gemische aus linearen α -Olefinen und linearen internen Olefinen hydroformyliert werden.

5

Als Substrate für das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren geeignete α -Olefine sind vorzugsweise C_4 - C_{20} - α -Olefine, z. B. 1-Buten, Isobuten, 1-Penten, 2-Methyl-1-buten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, Allylalkohole etc.. Bevorzugt sind lineare α -Olefine und Olefingemische,

10

die wenigstens ein lineares α -Olefin enthalten.

Bevorzugt ist die zur Hydroformylierung eingesetzte ungesättigte Verbindung ausgewählt unter internen linearen Olefinen und Olefingemischen, die wenigstens ein internes lineares Olefin enthalten. Geeignete lineare interne Olefine sind vorzugsweise

15

C_4 - C_{20} -Olefine, wie 2-Buten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 3-Hepten, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen etc. und Mischungen davon.

Geeignete verzweigte, interne Olefine sind vorzugsweise C_4 - C_{20} -Olefine, wie 2-Methyl-2-buten, 2-Methyl-2-penten, 3-Methyl-2-penten, verzweigte, interne Hepten-Gemische, verzweigte, interne Octen-Gemische, verzweigte, interne Nonen-Gemische, verzweigte, interne Decen-Gemische, verzweigte, interne Undecen-Gemische, verzweigte, interne Dodecen-Gemische etc..

20

Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin C_5 - C_8 -Cycloalkene, wie Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloocten und deren Derivate, wie z. B. deren C_1 - C_{20} -Alkylderivate mit 1 bis 5 Alkylsubstituenten. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Vinylaromaten, wie Styrol, α -Methylstyrol, 4-Isobutylstyrol etc. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin α,β -ethylenisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren, deren Ester, Halbester und Amide, wie

Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, 3-Pentensäuremethylester, 4-Pentensäuremethylester, Ölsäuremethylester, Acrylsäuremethylester und Methacrylsäuremethylester. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin ungesättigte Nitrile, wie 3-Pentennitril, 4-Pentennitril und Acrylnitril. Weiterhin geeignet sind Vinylether, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether etc.. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Alkenole, Alkendirole und Alkadienole, wie 2,7-Octadienol-1. Geeignete zu hydroformylierende Olefine sind weiterhin Di- oder Polyene mit isolierten oder konjugierten Doppelbindungen. Dazu zählen z. B. 1,3-Butadien, 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien, 1,6-Heptadien, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, Vinylcyclohexen, Dicyclopentadien, 1,5,9-Cyclooctatrien, Butadienhomo- und -copolymere sowie Olefine mit terminalen und internen Doppelbindungen, wie z. B. 1,4-Octadien.

25

30

35

40

Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren ein technisch zur Verfügung stehendes olefinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt.

45

- Bevorzugte großtechnisch zur Verfügung stehende Olefingemische resultieren aus der Kohlenwasserstoff-Spaltung bei der Erdölverarbeitung, beispielsweise durch Katcracken, wie Fluid Catalytic Cracking (FCC), Thermocracken oder Hydrocracken mit anschließender Dehydrierung. Ein geeignetes technisches Olefingemisch ist der C₄-Schnitt. C₄-Schnitte sind beispielsweise durch Fluid Catalytic Cracking oder Steamcracken von Gasöl bzw. durch Steamcracken von Naphtha erhältlich. Je nach Zusammensetzung des C₄-Schnitts unterscheidet man den Gesamt-C₄-Schnitt (Roh-C₄-Schnitt), das nach der Abtrennung von 1,3-Butadien erhaltene so genannte Raffinat I sowie das nach der Isobutenabtrennung erhaltene Raffinat II. Ein weiteres geeignetes technisches Olefingemisch ist der bei der Naphtha-Spaltung erhältliche C₅-Schnitt. Für den Einsatz in Schritt a) geeignete olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen lassen sich weiterhin durch katalytische Dehydrierung geeigneter großtechnisch zur Verfügung stehender Paraffingemische erhalten. So gelingt beispielsweise die Herstellung von C₄-Olefin-Gemischen aus Flüssiggasen (liquified petroleum gas, LPG) und verflüssigbaren Erdgasen (liquified natural gas, LNG). Letztere umfassen neben der LPG-Fraktion auch zusätzlich größere Mengen höhermolekularer Kohlenwasserstoffe (leichtes Naphtha) und eignen sich somit auch zur Herstellung von C₅- und C₆-Olefin-Gemischen. Die Herstellung von olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen, die Monoolefine mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen enthalten, aus LPG- oder LNG-Strömen gelingt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, die neben der Dehydrierung in der Regel noch einen oder mehrere Aufarbeitungsschritte umfassen. Dazu zählt beispielsweise die Abtrennung wenigstens eines Teils der in den zuvor genannten Olefin-Einsatzgemischen enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe. Diese können beispielsweise erneut zur Herstellung von Olefin-Einsatzmaterialien durch Crackung und/oder Dehydrierung eingesetzt werden. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Olefine können jedoch auch einen Anteil gesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten, die sich gegenüber den erfindungsgemäßen Hydroformylierungsbedingungen inert verhalten. Der Anteil dieser gesättigten Komponenten beträgt im Allgemeinen höchstens 60 Gew.-%, bevorzugt höchstens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der in dem Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial enthaltenen Olefine und gesättigten Kohlenwasserstoffe.
- Ein zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignetes Raffinat II hat beispielsweise die folgende Zusammensetzung:
- 0,5 bis 5 Gew.-% Isobutan,
 - 5 bis 20 Gew.-% n-Butan,
 - 20 bis 40 Gew.-% trans-2-Buten,
 - 10 bis 20 Gew.-% cis-2-Buten,
 - 25 bis 55 Gew.-% 1-Buten,
 - 0,5 bis 5 Gew.-% Isobuten

sowie Spurengase, wie 1,3-Butadien, Propen, Propan, Cyclopropan, Propadien, Methylcyclopropan, Vinylacetylen, Pentene, Pentane etc. im Bereich von jeweils maximal 1 Gew.-%.

- 5 Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich katalytisch aktive Fluids auf Basis von Metallkomplexen von Phosphoramiditverbindungen durch Inkontaktbringen mit einer Base zusätzlich stabilisieren lassen. In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden somit längere Katalysatorstandzeiten erzielt als mit aus dem Stand der Technik bekannten Hydroformylierungsverfahren unter Einsatz von Katalysatoren sowohl auf
- 10 Basis herkömmlicher ein- und mehrzähliger Liganden als insbesondere auf Basis von Phosphoramiditliganden. Dabei wird die katalytische Aktivität durch das Inkontaktbringen mit der Base im Allgemeinen nicht beeinträchtigt.

- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Stabilisierung eines katalytisch aktiven Fluids, das eine gelöste Metallkomplexverbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit wenigstens einer Phosphoramiditverbindung als Liganden enthält, bei der Hydroformylierung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wobei man das Fluid mit einer Base in Kontakt bringt.

- 20 Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung von Basen zur Stabilisierung eines katalytisch aktiven Fluids, das eine gelöste Metallkomplexverbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit wenigstens einer Phosphoramiditverbindung als Liganden enthält, bei der Hydroformylierung von
- 25 ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

30 Beispiele

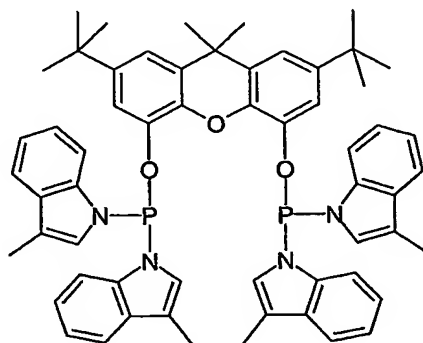
1. Herstellung der Verbindung (1)

- 35 28,5 g (218 mmol) 3-Methylindol (Skatol) wurden in ca. 50 ml getrocknetem Toluol vorgelegt und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, um Wasserspuren azeotrop zu entfernen. Dieser Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Der Rückstand wurde anschließend in 700 ml getrocknetem Toluol unter Argon aufgenommen und auf $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Dann wurden 14,9 g (109 mmol) PCl_3 und danach 40 g (396 mmol) Triethylamin bei $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb
- 40 von 16 h auf Raumtemperatur gebracht und danach 16 h unter Rückfluss erhitzt. Zum Reaktionsgemisch wurden 19,3 g (58 mmol) 4,5-Dihydroxy-2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylxanthen in 300 ml getrocknetem Toluol gegeben, danach 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur der ausgefallene farblose Feststoff (Triethylamin-Hydrochlorid) abgesaugt, das Lösungsmittel abdestilliert und

37

der Rückstand zweimal aus heißem Ethanol umkristallisiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 36,3 g (71 % der Theorie) eines farblosen Feststoffes erhalten.

^{31}P -NMR (298K): $\delta = 105$ ppm.



(1)

5

2. Hydroformylierung von trans 2-Buten ohne Zusatz (Vergleichsbeispiel)

0,005 g $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ und 0,181 g der Verbindung (1) wurden unter Schutzgasatmosphäre in 10,17 g Xylol gelöst und der Ansatz in einen 100 ml Stahlautoklaven überführt. Der Autoklav wurde mit 10 bar Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$) beaufschlagt und dann innerhalb von einer Stunde auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurde der Autoklav bei 90 °C vorsichtig auf 7 bar entspannt, und über eine Schleuse wurden mittels Synthesegas der zuvor genannten Zusammensetzung ($p = 12$ bar) 10,81 g einer Flüssiggasmischung (30 vol-% trans 2-Buten und 70 vol-% Isobutan) zugepresst. Dann wurde der Druck mit dem Synthesegas auf 16 bar (gesamt) eingestellt. Während der Reaktionszeit von 4 h wurde die Temperatur bei 90 °C und der Druck durch Zugabe von CO/H_2 (1:1) bei 16 bar (gesamt) gehalten. Nach dem Ende der Reaktion wurde der Autoklav über eine Kühlfalle entspannt und der Inhalt des Autoklaven und der Kühlfalle gaschromatographisch analysiert, um den Umsatz, die Ausbeute an Pentanalen und den Anteil des n-Valeraldehyds an den Pentanalen zu bestimmen.

20

Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse:

25	Umsatz	32 %
	Ausbeute	31 %
	n-Anteil	93 %

3. Abbauersuch unter Zusatz von N,N-Dimethylanilin

30

0,005 g $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$, 0,181 g Verbindung (1) und 0,26 g N,N-Dimethylanilin wurden unter Schutzgasatmosphäre in 8,12 g Texanol® (2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiolmonobutyrat, Fa. Eastman) gelöst und der Ansatz in einen 60 ml Stahlautoklaven überführt. Auf den Autoklaven wurden bei 25 °C 20 bar CO/H_2 (1:1) aufgepresst und dieser in 60 min auf 120 °C erwärmt. Anschließend wurde der Autoklav bei 120 °C vorsichtig auf

35

7 bar entspannt und über eine Schleuse 11,23 g einer Flüssiggasmischung (2,9 vol-% Isobutan; 14,6 vol-% n-Butan; 27,4 vol-% trans 2-Buten; 37,4 vol-% 1-Buten; 2,6 vol-% Isobuten; 15,3 % cis 2-Buten) mit 12 bar CO/H₂ (1:1) zugepresst. Der Druck wurde mit CO/H₂ (1:1) auf 28 bar (gesamt) erhöht und der Autoklav bei 120 °C 24 h betrieben.

- 5 Nach dem Ende der Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und unter Schutzgasatmosphäre eine Probe für eine ³¹P-NMR Analyse genommen, um festzustellen, wie stark der Ligand abgebaut wurde.

- 10 Die Auswertung der ³¹P-NMR Analyse über Integrale ergab, dass 18 % der Verbindung (1) abgebaut wurden.

- 15 Anschließend wurde der Ansatz wieder in den Autoklaven gefüllt, dreimal mit Stickstoff gespült und der Autoklav zur Simulierung einer Dauerbelastung des Katalysators, wie sie bei längerem kontinuierlichen Betrieb auftritt, 24 h bei 120 °C und 3 bar Stickstoffdruck betrieben. Nach dem Ende der Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und unter Schutzgasatmosphäre eine Probe für eine ³¹P-NMR Analyse genommen, um festzustellen, wie stark der Ligand abgebaut wurde.

- 20 Die Auswertung der ³¹P-NMR Analyse über Integrale ergab, dass insgesamt nur 42 % der Verbindung (1) abgebaut wurden.

4. Hydroformylierung von trans 2-Buten unter Zusatz von N,N-Dimethylanilin

- 25 0,005 g Rh(CO)₂(acac), 0,181 g der Verbindung (1) und 0,025 g N,N-Dimethylanilin wurden unter Schutzgasatmosphäre in 10,17 g Xylol gelöst und der Ansatz in einen 100 ml Stahlautoklaven überführt. Auf den Autoklav wurden 10 bar CO/H₂ (1:2) aufgepresst und dieser dann innerhalb 1 h auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurde der Autoklav bei 90 °C vorsichtig auf 7 bar entspannt und aus einer Schleuse 10,81 g einer Flüssiggasmischung (30 vol-% trans 2-Buten und 70 vol-% Isobutan) mit 12 bar CO/H₂ (1:2) zugepresst und der Druck mit CO/H₂ (1:2) auf 16 bar (gesamt) eingestellt.
- 30 Während der Reaktionszeit von 4 h wurde die Temperatur bei 90 °C und der Druck mit CO/H₂ (1:1) bei 16 bar (gesamt) gehalten. Nach dem Ende der Reaktion wurde der Autoklav über eine Kühlfalle entspannt und der Inhalt des Autoklaven und der Kühlfalle gaschromatographisch analysiert, um den Umsatz, die Ausbeute an Pentanalen und den Anteil von n-Valeraldehyd an den Pentanalen zu bestimmen.
- 35

Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse:

40	Umsatz	30 %
	Ausbeute	28 %
	n-Anteil	94 %

Umsatz, Ausbeute und n-Anteil wurden durch den Zusatz der Base gegenüber Vergleichsbeispiel 2 nicht signifikant verringert.

5. Abbauprobe unter Zusatz von N,N,2,4,6-Pentamethylanilin

0,005 g $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$, 0,181 g Verbindung (1) und 0,35 g N,N,2,4,6-Pentamethylanilin wurden unter Schutzgasatmosphäre in 8,11 g Texanol gelöst und der Ansatz in
5 einen 60 ml Stahlautoklaven überführt. Auf den Autoklaven wurden bei 25 °C 20 bar CO/H_2 (1:1) aufgepresst und dieser dann innerhalb von 60 min auf 120 °C erwärmt. Anschließend wurde der Autoklav bei 120 °C vorsichtig auf 7 bar entspannt und aus einer Schleuse 11,23 g einer Flüssiggasmischung (2,9 vol-% Isobutan; 14,6 vol-%
10 n-Butan; 27,4 vol-% trans 2-Buten; 37,4 vol-% 1-Buten; 2,6 vol-% Isobuten; 15,3 % cis 2-Buten) mit 12 bar CO/H_2 (1:1) zugepresst. Der Druck wurde mit CO/H_2 (1:1) auf 28 bar (gesamt) erhöht und der Autoklav bei 120 °C 24 h betrieben.

Nach dem Ende der Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und unter Schutzgasatmosphäre eine Probe für eine ^{31}P -NMR Analyse genommen, um
15 festzustellen, wie stark der Ligand abgebaut wurde.

Die Auswertung der ^{31}P -NMR Analyse über Integrale ergab, dass 4 % der Verbindung (1) abgebaut wurden.

20 Anschließend wurde der Ansatz wieder in den Autoklaven gefüllt, dreimal mit Stickstoff gespült und der Autoklav 24 h bei 120 °C und 3 bar Stickstoffdruck betrieben. Nach dem Ende der Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und unter Schutzgasatmosphäre eine Probe für eine ^{31}P -NMR Analyse genommen, um festzustellen, wie stark der Ligand abgebaut wurde.

25 Die Auswertung der ^{31}P -NMR Analyse über Integrale ergab, dass insgesamt 23 % der Verbindung (1) abgebaut wurden.

30 6. Hydroformylierung von trans 2-Buten unter Zusatz von N,N,2,4,6-Pentamethylanilin

0,005 g $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$, 0,181 g der Verbindung (1) und 0,035 g N,N,2,4,6-Pentamethylanilin wurden unter Schutzgasatmosphäre in 10,26 g Xylol gelöst und der Ansatz in einen 100 ml Stahlautoklaven überführt. Auf den Autoklav wurden 10 bar
35 CO/H_2 (1:2) aufgepresst und dieser dann innerhalb von 1 h auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurde der Autoklav bei 90 °C vorsichtig auf 7 bar entspannt und aus einer Schleuse 10,81 g einer Flüssiggasmischung (30 vol-% trans 2-Buten und 70 vol-% Isobutan) mit 12 bar CO/H_2 (1:2) zugepresst und der Druck mit CO/H_2 (1:2) auf 16 bar (gesamt) eingestellt. Während der Reaktionszeit von 4 h wurde die Temperatur bei
40 90 °C und der Druck mit CO/H_2 (1:1) bei 16 bar (gesamt) gehalten. Nach dem Ende der Reaktion wurde der Autoklav über eine Kühlfalle entspannt und der Inhalt des Autoklaven und der Kühlfalle gaschromatographisch analysiert, um den Umsatz, die Ausbeute an Pentanal und den Anteil von n-Valeraldehyd an den Pentanal zu bestimmen.

45

Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse:

	Umsatz	29 %
	Ausbeute	28 %
5	n-Anteil	93 %

7. Hydroformylierung von trans 2-Buten unter Zusatz von 3-Methylindol

- 10 0,005 g $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$, 0,180 g der Verbindung (1) und 0,10 g 3-Methylindol wurden unter Schutzgasatmosphäre in 10,14 g Xylol gelöst und der Ansatz in einen 100 ml Stahlautoklaven überführt. Auf den Autoklav wurden 10 bar CO/H_2 (1:2) aufgepresst und dieser dann innerhalb von 1 h auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurde der Autoklav bei 90 °C vorsichtig auf 7 bar entspannt und aus einer Schleuse 10,81 g einer Flüssiggasmischung (30 vol-% trans 2-Buten und 70 vol-% Isobutan) mit 12 bar CO/H_2 (1:2) zugepresst und der Druck mit CO/H_2 (1:2) auf 16 bar (gesamt) eingestellt.
- 15 Während der Reaktionszeit von 4 h wurde die Temperatur bei 90 °C und der Druck mit CO/H_2 (1:1) bei 16 bar (gesamt) gehalten. Nach dem Ende der Reaktion wurde der Autoklav über eine Kühlfalle entspannt und der Inhalt des Autoklaven und der Kühlfalle gaschromatographisch analysiert, um den Umsatz, die Ausbeute an Pentanalen und
- 20 den Anteil von n-Valeraldehyd an den Pentanalen zu bestimmen.

Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse:

	Umsatz	33 %
25	Ausbeute	32 %
	n-Anteil	94 %

8. Hydroformylierung von trans 2-Buten unter Zusatz von Chinolin

- 30 0,005 g $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$, 0,181 g der Verbindung (1) und 0,029 g Chinolin wurden unter Schutzgasatmosphäre in 10,16 g Xylol gelöst und der Ansatz in einen 100 ml Stahlautoklaven überführt. Auf den Autoklav wurden 10 bar CO/H_2 (1:2) aufgepresst und dieser dann 1 h auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurde der Autoklav bei 90 °C vorsichtig auf 7 bar entspannt und über eine Schleuse 10,81 g einer Flüssiggasmischung (30 vol-% trans 2-Buten und 70 vol-% Isobutan) mit 12 bar CO/H_2 (1:2)
- 35 zugepresst und der Druck durch Zugabe von CO/H_2 (1:2) auf 16 bar (gesamt) eingestellt. Während der Reaktionszeit von 4 h wurde die Temperatur bei 90 °C und der Druck durch Zugabe von CO/H_2 (1:1) bei 16 bar (gesamt) gehalten. Nach dem Ende der Reaktion wurde der Autoklav über eine Kühlfalle entspannt und der Inhalt des
- 40 Autoklaven und der Kühlfalle gaschromatographisch analysiert, um den Umsatz, die Ausbeute an Pentanalen und den Anteil von n-Valeraldehyd an den Pentanalen zu bestimmen.

Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse:

Umsatz	29 %
Ausbeute	27 %
n-Anteil	90 %

5 9. Hydroformylierung von Raffinat II ohne Zusatz (Vergleichsbeispiel)

10 0,006 g $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ und 0,217 g der Verbindung (1) wurden unter Schutzgasatmosphäre in 10,0 g Toluol gelöst und der Ansatz in einen 100 ml Stahlautoklaven überführt. Auf den Autoklav wurden 10 bar CO/H_2 (1:2) aufgepresst und dieser in 0,5 h auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurde der Autoklav bei 90 °C vorsichtig auf 7 bar entspannt und über eine Schleuse 10,2 g einer Flüssiggas-

15 Mischung (1,7 % iso-Butan, 12,4 % n-Butan, 31,7 % trans-2-Buten, 35,1 % 1-Buten, 2,4 % iso-Buten, 16,8 % cis-2-Buten) mit 12 bar CO/H_2 (1:2) zugepresst und der Druck mit CO/H_2 (1:2) auf 17 bar (gesamt) eingestellt. Während der Reaktionszeit von 4 h wurde die Temperatur bei 90 °C und der Druck mit CO/H_2 (1:1) bei 17 bar (gesamt) gehalten. Nach dem Ende der Reaktion wurde der Autoklav über eine Kühlfalle entspannt und der Inhalt des Autoklaven und der Kühlfalle gaschromatographisch analysiert, um den Umsatz, die Ausbeute an Pentanalen und den Anteil von n-Valeraldehyd an den Pentanalen zu bestimmen.

20

Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse:

Umsatz	89 %
Ausbeute	88 %
25 n-Anteil	95 %

10. Hydroformylierung von Raffinat II mit Zusatz von 1-H-Benztriazol

30 0,006 g $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ und 0,212 g der Verbindung (1) und 0,014 g 1-H-Benztriazol wurden unter Schutzgasatmosphäre in 10,1 g Toluol gelöst und der Ansatz in einen 100 ml Stahlautoklaven überführt. Auf den Autoklav wurden 10 bar CO/H_2 (1:2) aufgepresst und dieser in 0,5 h auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurde der Autoklav bei 90 °C vorsichtig auf 7 bar entspannt und aus einer Schleuse 10,4 g einer Flüssiggasmischung (1,7 % iso-Butan, 12,4 % n-Butan, 31,7 % trans-2-Buten, 35,1 %

35 1-Buten, 2,4 % iso-Buten, 16,8 % cis-2-Buten) mit 12 bar CO/H_2 (1:2) zugepresst und der Druck mit CO/H_2 (1:2) auf 17 bar (gesamt) eingestellt. Während der Reaktionszeit von 4 h wurde die Temperatur bei 90 °C und der Druck mit CO/H_2 (1:1) bei 17 bar (gesamt) gehalten. Nach dem Ende der Reaktion wurde der Autoklav über eine Kühlfalle entspannt und der Inhalt des Autoklaven und der Kühlfalle gaschromatographisch analysiert, um den Umsatz, die Ausbeute an Pentanalen und den Anteil von n-Valeraldehyd an den Pentanalen zu bestimmen.

40

Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse:

45 Umsatz	88 %
-----------	------

Ausbeute 87 %
n-Anteil 95 %

(keine signifikante Veränderung gegenüber Vergleichsbeispiel 9)

5

11. Abbauversuch unter Zusatz von 1-H-Benztriazol

10 0,005 g $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$, 0,181 g Verbindung (1) und 0,024 g 1-H-Benztriazol wurden unter Schutzgasatmosphäre in 8,02 g Texanol® gelöst und der Ansatz in einen 60 ml
aufgepresst und in dieser dann 60 min auf 120 °C erwärmt. Anschließend wurde der
Autoklav bei 120 °C vorsichtig auf 7 bar entspannt und aus einer Schleuse 11,23 g
einer Flüssiggasmischung (2,9 vol-% Isobutan; 14,6 vol-% n-Butan; 27,4 vol-% trans 2-
Buten; 37,4 vol-% 1-Buten; 2,6 vol-% Isobuten; 15,3 % cis 2-Buten) mit 12 bar CO/H_2
15 (1:1) zugepresst. Der Druck wurde mit CO/H_2 (1:1) auf 28 bar (gesamt) erhöht und der
Autoklav 24 h bei 120 °C gehalten. Nach dem Ende der Reaktionszeit wurde der
Autoklav abgekühlt, entspannt und unter Schutzgasatmosphäre eine Probe für eine
 ^{31}P -NMR Analyse genommen, um festzustellen, wie stark der Ligand abgebaut wurde.

20 Die Auswertung der ^{31}P -NMR Analyse über Integrale ergab, dass 3 % der Verbindung
(1) abgebaut wurden.

25 Anschließend wurde der Ansatz wieder in den Autoklaven gefüllt, dreimal mit Stickstoff
gespült und der Autoklav 24 h bei 120 °C und 3 bar Stickstoffdruck betrieben. Nach
dem Ende der Reaktionszeit wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und unter
Schutzgasatmosphäre eine Probe für eine ^{31}P -NMR Analyse genommen, um
festzustellen, wie stark der Ligand abgebaut wurde.

30 Die Auswertung der ^{31}P -NMR Analyse über Integrale ergab, dass insgesamt 29 % der
Verbindung (1) abgebaut wurden.

12. Hydroformylierung von Raffinat II und Behandlung des Reaktionsaustrags mit einem Ionenaustauscher

35 0,0051 g $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ (acac = Acetylacetonat) und 0,1806 g Ligand (1) wurden unter
 N_2 in 8,05 g Toluol gelöst. Diese Lösung wurde mit ^{31}P -NMR analysiert (siehe Tabelle
1; Nullprobe) und der Ansatz in einen 100 ml Stahlautoklaven überführt. Auf den
Autoklaven wurden bei 25 °C 20 bar CO/H_2 (1:1) aufgepresst, der Autoklav auf 120 °C
erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde der Autoklav
40 auf 7 bar entspannt und über eine Schleuse mit 12 bar CO/H_2 (1:1) 11,37 g
Flüssiggasmischung zugepresst.

Die Flüssiggasmischung hatte folgende Zusammensetzung (in Gew.-%):

	iso-Butan	2,9 %
	n-Butan	14,6 %
	trans 2-Buten	27,4 %
	1-Buten	37,4 %
5	iso-Buten	2,6 %
	cis 2-Buten	15,3 %

Der Druck im Autoklaven wurde mit CO/H₂ (1:1) auf 28 bar Gesamtdruck eingestellt und der Autoklav 24 h bei diesen Bedingungen betrieben. Anschließend wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und eine Probe des Reaktorinhaltes mit ³¹P-NMR analysiert (siehe Tabelle 1). Es wurden 21,8 g gelbe, homogene Lösung erhalten.

Der Austrag wurde bei 25 °C mit 2 g Amberlite® IRA 67 30 min unter N₂ gerührt.

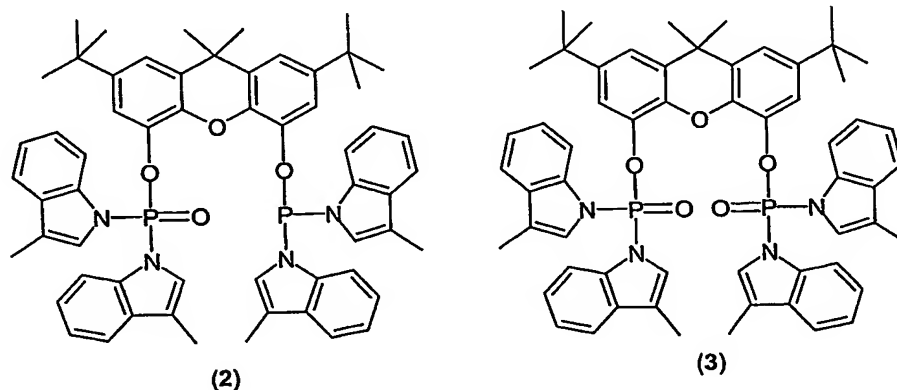
Anschließend wurde eine Probe des flüssigen Reaktionsgemisches mit ³¹P-NMR analysiert (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Ergebnisse der ³¹P-NMR Analyse:
quantitative ³¹P-NMR Analyse

Auswertung der Integrale in Flächen-%

Probe	Ligand (1)	Oxid (2)	Oxid (3)	Abbauprodukte
Nullprobe	98,6		1,4	
nach Hydroformylierung	25,3	7,1	1,5	66,1
nach Ionentauscherbehandlung	37,3	10,2	3,1	49,4

Die Oxidation ist bedingt durch die Probenentnahme. Die Oxide sind dem Liganden zuzurechnen:



13. Kontinuierliche Hydroformylierung ohne Stabilisierung (Vergleichsbeispiel)

Fig. 1 zeigt eine so genannte Miniplant zur Durchführung kontinuierlicher Hydroformylierungen. Diese besteht aus zwei in Reihe geschalteten Hubrührautoklaven (1 und 2) mit 0,4 l (Reaktor 1) bzw. 1,9 l (Reaktor 2) Flüssigvolumen, einem Druckabscheider (3), einer mit Stickstoff als Stripgas betriebenen Flash-Strip-Kolonne (4) zur Abtrennung der katalysatorhaltigen Schwersiederphase von der Produktphase und nicht umgesetzten C₄-Kohlenwasserstoffen sowie einem Ionentauscherbett (5). In dieser Anlage wurde Raffinat II (iso-Butan 2,4 %, n-Butan 12,6 %, trans-2-Buten 31,5 %, 1-Buten 36,8 %, iso-Buten 1,8 %, cis-2-Buten 14,9 %) mit Rhodium und dem Ligand aus Beispiel 1 als Katalysator hydroformyliert. Der Katalysatorrückstrom aus dem Flasher (4) betrug etwa 200 g/h, die Raffinat II-Zufuhr etwa 180 g/h. Die Temperatur der beiden Reaktoren betrug 90 °C. Der erste Reaktor wurde mit Synthesegas mit einem CO:H₂-Molverhältnis von 4:6 und bei einem Gesamtdruck von ca. 17 bar betrieben. In den zweiten Reaktor wurde zusätzlich Wasserstoff geführt und der Reaktor wurde bei einem Gesamtdruck von 16 bar betrieben. Der CO-Gehalt im Abgas wurde auf 10 % eingestellt. In einem repräsentativen Zeitraum von acht Tagen wurde die Anlage bei einer Aldehydausbeute von 55 % stationär betrieben. Dabei war der Ionentauscher (5) nicht aktiv. Die Rhodium-Konzentration im Katalysatorrücklaufstrom aus dem Flasher (4) betrug ca. 320 ppm. Laut HPLC-Analyse waren am Anfang des betrachteten Zeitraums im Katalysatorrückstrom 15000 ppm SkatOX-Ligand (1) enthalten. Nach sechs Tagen konnten noch 3100 ppm und nach 8 Tagen kein SkatOX-Ligand (1) mit der HPLC-Analyse nachgewiesen werden.

14. Kontinuierliche Hydroformylierung mit Stabilisierung durch einen Ionenaustauscher

Fig. 2 zeigt eine Miniplant zur Durchführung kontinuierlicher Hydroformylierungen. Diese besteht aus zwei in Reihe geschalteten Hubrührautoklaven (1 und 2) mit je 1,9 l Flüssigvolumen, einem Druckabscheider (3), einem beheizten Entspannungsbehälter zur Abtrennung von C₄-Kohlenwasserstoffen (4), einem Wischblattverdampfer (5) zur Abtrennung der katalysatorhaltigen Schwersiederphase von der Produktphase sowie einem Ionentauscherbett (6). In dieser Anlage wurde Raffinat II (iso-Butan 3,6 %, n-Butan 13,8 %, trans-2-Buten 30,9 %, 1-Buten 32,0 %, iso-Buten 2,2 %, cis-2-Buten 17,5 %) mit Rhodium und dem Ligand (1) als Katalysator hydroformyliert. Der Katalysatorrückstrom aus der Destillation (5) betrug etwa 250 g/h, die Raffinat II-Zufuhr etwa 180 g/h. Die Temperatur der beiden Reaktoren betrug 90 °C. Die Reaktoren wurden mit Synthesegas mit einem CO:H₂-Molverhältnis von 4:6 versorgt und bei einem Gesamtdruck von ca. 17 bar betrieben. Zusätzlich wurde Wasserstoff in den ersten Reaktor geführt, um den CO-Gehalt im Abgas auf 10 % einzustellen. In einem repräsentativen Zeitraum von 40 Tagen wurde die Anlage bei einer Aldehydausbeute von 65 % stationär betrieben. Die Rhodium-Konzentration im Strom vom Abscheider (4) zur Destillation (5) betrug ca. 110 ppm. Laut HPLC-Analyse waren am Anfang des betrachteten Zeitraumes im Strom vom Abscheider (4) zur Destillation (5) 7740 ppm SkatOX-Ligand (1) enthalten. Nach 40 Tagen konnten noch 2150 ppm (1) nachgewiesen werden.

15. Hydroformylierung von Raffinat II unter Zusatz eines Anlagensumpfes

0,004 g $(\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac}))$, 0,141 g Verbindung (1) und 3,71 g eines Katalysatorsumpfes aus einer kontinuierlich betriebenen Miniplant (wie in Beispiel 13 beschrieben) wurden unter Schutzgasatmosphäre in 5,8 g Toluol gelöst und der Ansatz in einen 100 ml Stahlautoklaven überführt.

Der Sumpf stammt aus der bereits in den Beispielen 13 und 14 beschriebenen Miniplantanlage und enthält 480 ppm Rhodium und 3800 ppm Phosphor. Auf den Autoklaven wurden bei 25 °C 10 bar CO/H_2 (1:2) aufgepresst und dieser dann in 30 min auf 90 °C erwärmt. Anschließend wurde der Autoklav bei 90 °C vorsichtig entspannt und über eine Schleuse 11,6 g einer Flüssiggasmischung (2,9 vol-% Isobutan; 14,6 vol-% n-Butan; 27,4 vol-% trans 2-Buten; 37,4 vol-% 1-Buten; 2,6 vol-% Isobuten; 15,3 % cis 2-Buten) mit 8 bar CO/H_2 (1:1) zugepresst. Der Druck wurde mit CO/H_2 (1:1) auf 17 bar (gesamt) erhöht und der Autoklav 6 h bei 90 °C gehalten. Nach dem Ende der Reaktion wurde der Autoklav über eine Kühlfalle entspannt und der Inhalt des Autoklaven und der Kühlfalle gaschromatographisch analysiert, um den Umsatz, die Ausbeute an Pentanalen und den Anteil von n-Valeraldehyd an den Pentanalen zu bestimmen.

20 Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse:

Umsatz	65 %
Ausbeute	59 %
n-Anteil	90,7 %

25

16. Hydroformylierung von Raffinat II unter Zusatz eines Anlagensumpfes
Wäsche mit Wasser

0,004 g $(\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac}))$, 0,130 g Verbindung (1) und 5,37 g eines Katalysatorsumpfes aus einer kontinuierlich betriebenen Miniplant (wie in Beispiel 13 beschrieben) wurden unter Schutzgasatmosphäre in 5,37 g Toluol gelöst und der Ansatz in einen 100 ml Stahlautoklaven überführt.

Der Sumpf stammt aus der bereits in den Beispielen 13 und 14 beschriebenen Miniplantanlage und enthält 480 ppm Rhodium und 3800 ppm Phosphor. Der Sumpf wurde vor dem Einsatz im Experiment unter Schutzgasatmosphäre mit Wasser ausgeschüttelt. Auf den Autoklaven wurden bei 25 °C 10 bar CO/H_2 (1:2) aufgepresst und dieser dann in 30 min auf 90 °C erwärmt. Anschließend wurde der Autoklav bei 90 °C vorsichtig entspannt und über eine Schleuse 9,8 g einer Flüssiggasmischung (2,9 vol-% Isobutan; 14,6 vol-% n-Butan; 27,4 vol-% trans 2-Buten; 37,4 vol-% 1-Buten; 2,6 vol-% Isobuten; 15,3 % cis 2-Buten) mit 8 bar CO/H_2 (1:1) zugepresst. Der Druck wurde mit CO/H_2 (1:1) auf 17 bar (gesamt) erhöht und der Autoklav 6 h bei 90 °C gehalten. Nach dem Ende der Reaktion wurde der Autoklav über eine Kühlfalle entspannt und der Inhalt des Autoklaven und der Kühlfalle gaschromatographisch

analysiert, um den Umsatz, die Ausbeute an Pentanalen und den Anteil von n-Valeraldehyd an den Pentanalen zu bestimmen.

Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse:

5

Umsatz	66 %
Ausbeute	60 %
n-Anteil	90,8 %

- 10 17. Hydroformylierung von Raffinat II unter Zusatz eines Anlagensumpfes
Wäsche mit wässriger NaHCO_3 -Lösung

15 0,003 g $(\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac}))$, 0,104 g Verbindung (1) und 2,73 g eines Katalysatorsumpfes aus einer kontinuierlich betriebenen Miniplant (wie in Beispiel 13 beschrieben) wurden unter Schutzgasatmosphäre in 4,27 g Toluol gelöst und der Ansatz in einen 100 ml Stahlautoklaven überführt.

20 Der Sumpf stammt aus der bereits in den Beispielen 13 und 14 beschriebenen Miniplantanlage und enthält 480 ppm Rhodium und 3800 ppm Phosphor. Der Sumpf wurde vor dem Einsatz im Experiment unter Schutzgasatmosphäre mit wässriger NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Auf den Autoklaven wurden bei 25 °C 10 bar CO/H_2 (1:2) aufgepresst und dieser dann in 30 min auf 90 °C erwärmt. Anschließend wurde
25 der Autoklav bei 90 °C vorsichtig entspannt und über eine Schleuse 10,6 g einer Flüssiggasmischung (2,9 vol-% Isobutan; 14,6 vol-% n-Butan; 27,4 vol-% trans 2-Buten; 37,4 vol-% 1-Buten; 2,6 vol-% Isobuten; 15,3 % cis 2-Buten) mit 8 bar CO/H_2 (1:1) zugepresst. Der Druck wurde mit CO/H_2 (1:1) auf 17 bar (gesamt) erhöht und der Autoklav 6 h bei 90 °C gehalten. Nach dem Ende der Reaktion wurde der Autoklav
30 über eine Kühlfalle entspannt und der Inhalt des Autoklaven und der Kühlfalle gaschromatographisch analysiert, um den Umsatz, die Ausbeute an Pentanalen und den Anteil von n-Valeraldehyd an den Pentanalen zu bestimmen.

Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse:

35

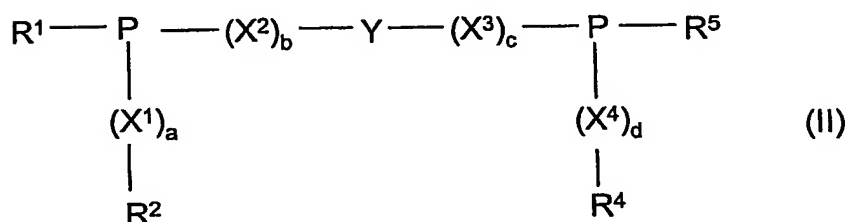
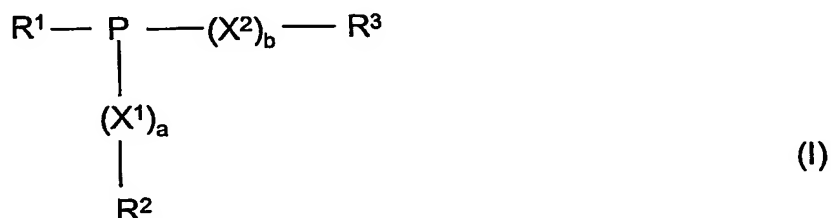
Umsatz	68 %
Ausbeute	62 %
n-Anteil	91,7 %

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydroformylierung von Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in wenigstens einer Reaktionszone in Gegenwart eines katalytisch aktiven Fluids, das eine gelöste Metallkomplexverbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit wenigstens einer Phosphoramiditverbindung als Liganden enthält, wobei man das Fluid mit einer Base in Kontakt bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man
- a) in die Reaktionszone(n) die ethylenisch ungesättigte(n) Verbindunge(n) sowie Kohlenmonoxid und Wasserstoff einspeist und in Gegenwart des katalytisch aktiven Fluids umsetzt,
- b) aus der Reaktionszone einen Austrag entnimmt und einer Auftrennung unterzieht, wobei eine im Wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt enthaltende Fraktion und das katalytische aktive Fluid, das die höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte der Hydroformylierung und die darin gelöste Metallkomplexverbindung enthält, erhalten werden, und
- c) das katalytisch aktive Fluid, gegebenenfalls nach Abtrennung wenigstens eines Teils der höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte, in die Reaktionszone zurückführt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Base ausgewählt ist unter in dem katalytisch aktiven Fluid löslichen Basen, an eine Festphase immobilisierten Basen und Kombinationen davon.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Base ausgewählt ist unter basischen Stickstoffverbindungen.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man wenigstens eine in dem katalytischen Fluid lösliche Base einsetzt und in der Reaktionszone ein molares Verhältnis von Base zu Phosphoramiditverbindung von 0,01:1 bis 5:1, vorzugsweise von 0,1:1 bis 1,5:1, aufrecht erhalten wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man eine Kombination aus wenigstens einer in dem katalytischen Fluid löslichen Base und wenigstens einer an eine Festphase immobilisierten Base einsetzt, wobei die immobilisierten Basen befähigt sind, aus den durch Umsetzung der löslichen Basen mit Säuren erhaltenen Säure-Base-Addukten die löslichen Basen zumindest

teilweise freizusetzen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, bei dem die Auftrennung des Reaktionsaustrags in Schritt b) einen thermischen Trennschritt umfasst und wobei wenigstens eine hochsiedende lösliche Base eingesetzt wird, die nach der Auftrennung in dem katalytisch aktiven Fluid enthalten ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, bei dem wenigstens eine an eine Festphase immobilisierte Base eingesetzt und das in Schritt b) erhaltene katalytisch aktive Fluid vor der Rückführung in die Reaktionszone mit der immobilisierten Base in Kontakt gebracht wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Phosphoramiditverbindung ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formeln I oder II



worin

R^1 und R^5 unabhängig voneinander für über das Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppen stehen,

R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

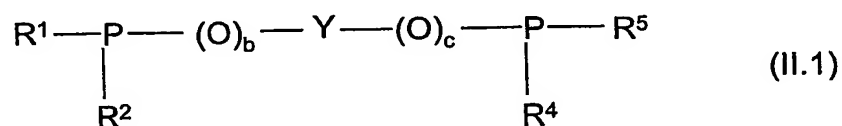
oder R^1 gemeinsam mit R^2 und/oder R^4 gemeinsam mit R^5 eine zweibindige Gruppe bilden, die mindestens eine über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppe enthält,

Y für eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 2 bis 20 Brückenatomen zwischen den flankierenden Bindungen steht,

X^1, X^2, X^3 und X^4 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter O, S, $\text{SiR}^\alpha\text{R}^\beta$ und NR^γ , worin $\text{R}^\alpha, \text{R}^\beta$ und R^γ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, und

a, b, c und d unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen.

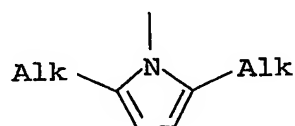
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Phosphoramiditverbindung ausgewählt ist unter Verbindungen der allgemeinen Formel II.1



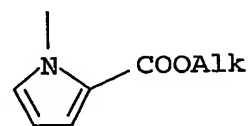
15 worin

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{Y}, b$ und c die in Anspruch 9 angegebenen Bedeutungen besitzen.

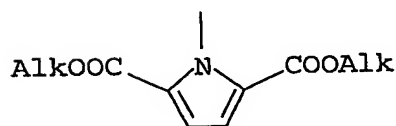
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, worin $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^4$ und R^5 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Gruppen der Formeln III.a bis III.k



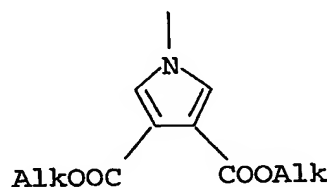
(III.a)



(III.b)

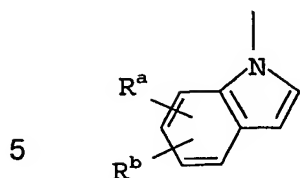


(III.c)

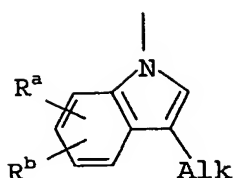


(III.d)

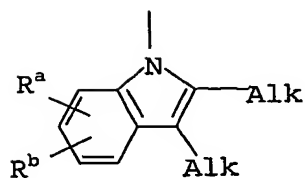
50



(III.e)

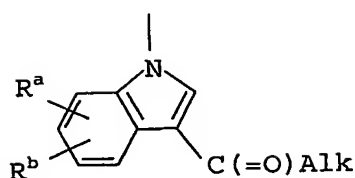


(III.f)

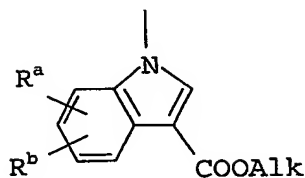


(III.g)

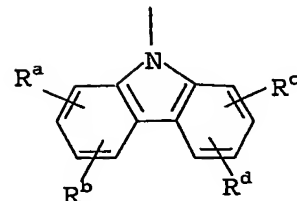
10



(III.h)



(III.i)



(III.k)

20

worin

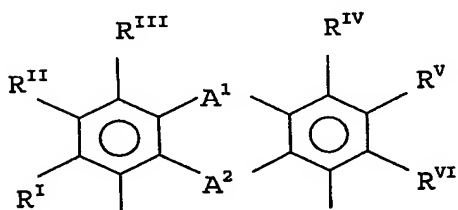
Alk eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe ist und

25

R^a, R^b, R^c und R^d unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Carboxyl stehen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei die verbrückende Gruppe Y ausgewählt ist unter Gruppen der Formeln IV.a bis IV.u

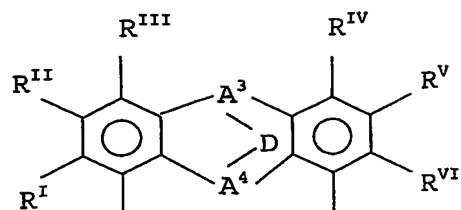
30



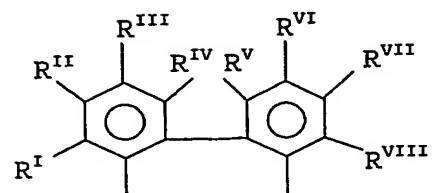
(IV.a)

40

5

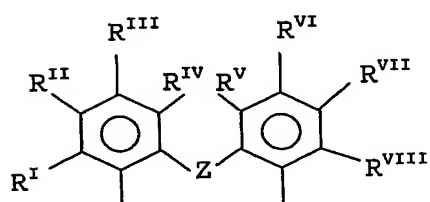


(IV.b)

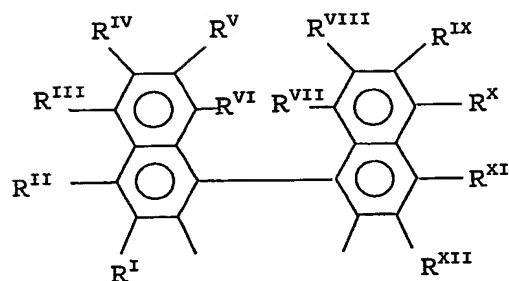


(IV.c)

10

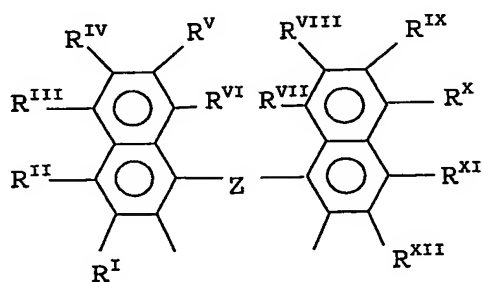


(IV.d)



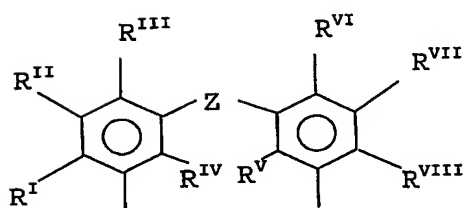
(IV.e)

20



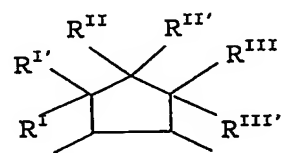
(IV.f)

30



(IV.g)

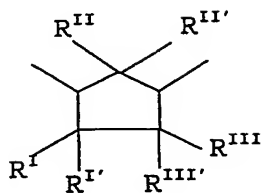
40



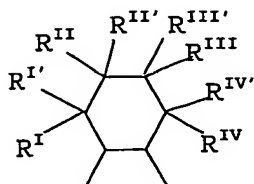
(IV.h)

52

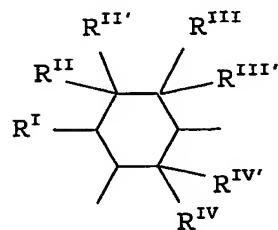
5



(IV.i)

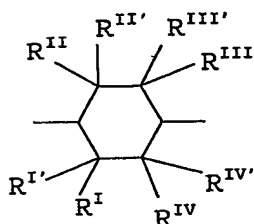


(IV.k)

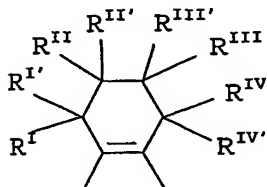


(IV.l)

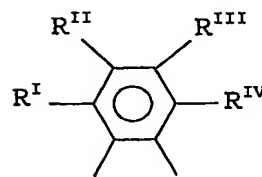
10



(IV.m)



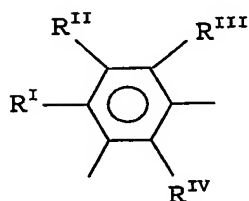
(IV.n)



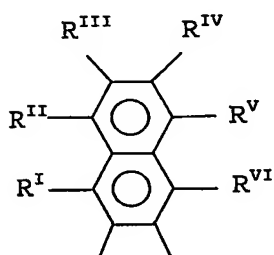
(IV.o)

15

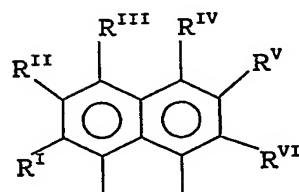
20



(IV.p)



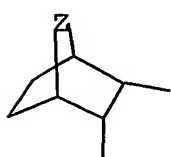
(IV.q)



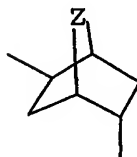
(IV.r)

25

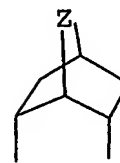
30



(IV.s)



(IV.t)



(IV.u)

35

worin

40

R^I, R^{I'}, R^{II}, R^{II'}, R^{III}, R^{III'}, R^{IV}, R^{IV'}, R^V, R^{VI}, R^{VII}, R^{VIII}, R^{IX}, R^X, R^{XI} und R^{XII} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Hydroxy, Thiol, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, Alkoxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl, Acyl oder Cyano stehen, worin E¹ und E² jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

45

Z für O, S, NR^{δ} oder $\text{SiR}^{\delta}\text{R}^{\epsilon}$ steht, wobei R^{δ} und R^{ϵ} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

5 oder Z für eine C_1 - C_4 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,

10 oder Z für eine C_2 - C_4 -Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR^{δ} oder $\text{SiR}^{\delta}\text{R}^{\epsilon}$ unterbrochen ist,

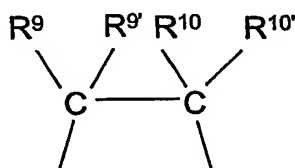
15 wobei in den Gruppen der Formel IV.a und IV.b zwei benachbarte Reste R^{I} bis R^{VI} gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können,

wobei in den Gruppen der Formeln IV.h bis IV.n zwei geminale Reste R^{I} , R^{I} ; R^{II} , R^{II} ; R^{III} , R^{III} und/oder R^{IV} , R^{IV} auch für Oxo oder ein Ketal davon stehen können,

20 A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, $\text{SiR}^{\phi}\text{R}^{\gamma}$, NR^{η} oder $\text{CR}^{\text{I}}\text{R}^{\kappa}$ stehen, wobei R^{ϕ} , R^{γ} , R^{η} , R^{I} und R^{κ} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

25 A^3 und A^4 unabhängig voneinander für SiR^{ϕ} , N oder CR^{I} stehen,

D für eine zweibindige Brückengruppe der allgemeinen Formel



30 steht, in der

R^9 , $\text{R}^{9'}$, R^{10} und $\text{R}^{10'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen,

35 wobei $\text{R}^{9'}$ auch gemeinsam mit $\text{R}^{10'}$ für den Bindungsanteil einer Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, an die $\text{R}^{9'}$ und $\text{R}^{10'}$ gebunden sind, stehen kann, und/oder R^9 und R^{10} gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, auch für einen 4- bis 8-gliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen können, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit

40 Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig

voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f , COO^-M^+ , SO_3R^f , SO_3^-M^+ , NE^4E^5 , Alkylen- NE^4E^5 , $\text{NE}^4\text{E}^5\text{E}^{6+}\text{X}^-$, Alkylen- $\text{NE}^4\text{E}^5\text{E}^{6+}\text{X}^-$, OR^f , SR^f , $(\text{CHR}^e\text{CH}_2\text{O})_y\text{R}^f$, $(\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^4))_y\text{R}^f$, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{E}^4))_y\text{R}^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano, stehen, worin

R^f , E^4 , E^5 und E^6 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^e für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

X^- für ein Anion steht, und

y für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht.

13. Verfahren zur Stabilisierung eines katalytisch aktiven Fluids, das eine gelöste Metallkomplexverbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit wenigstens einer Phosphoramiditverbindung als Liganden enthält, bei der Hydroformylierung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen, wobei man das Fluid mit einer Base in Kontakt bringt.

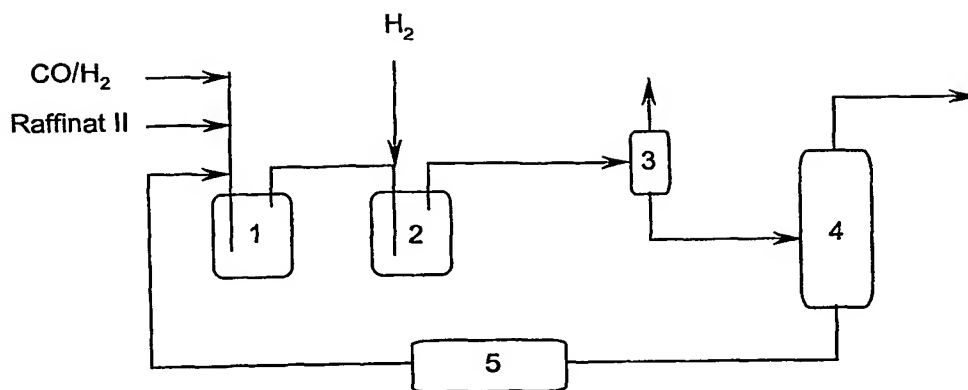
14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem man das Fluid mit einer darin löslichen Base versetzt und/oder mit einer an eine Festphase immobilisierten Basen in Kontakt bringt.

15. Verwendung von Basen zur Stabilisierung eines katalytisch aktiven Fluids, das eine gelöste Metallkomplexverbindung eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit wenigstens einer Phosphoramiditverbindung als Liganden enthält, bei der Hydroformylierung von ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

1/1

FIG. 1

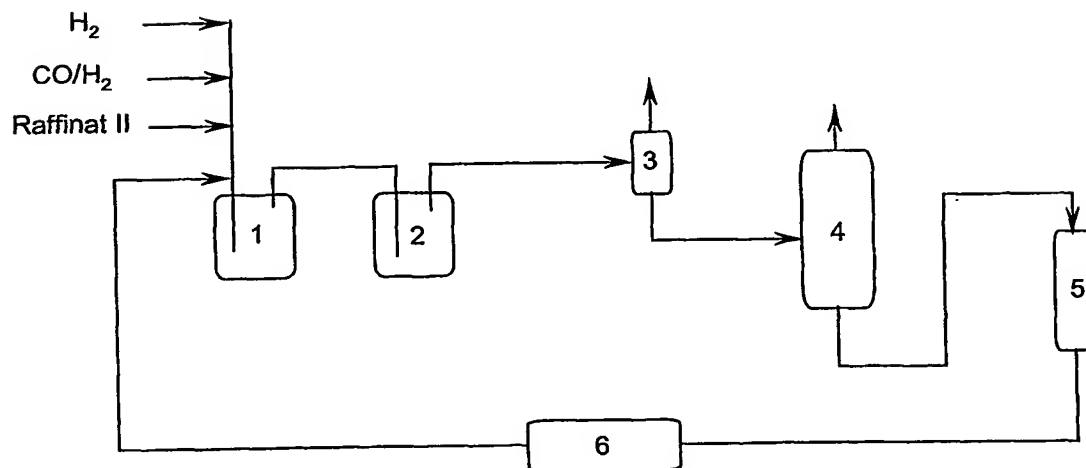
5



10

FIG. 2

15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/011986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J31/02 C07C45/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TRZECIAK, ANNA M. ET AL: "Novel rhodium complexes with N-pyrrolylphosphines: attractive precursors of hydroformylation catalysts" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS: INORGANIC CHEMISTRY, (11), 1831-1837 CODEN: JCDTBI; ISSN: 0300-9246, 1997, XP002311822 page 1834, column 2, paragraph 2; table 8; compounds A, B, C	1,2,5,7, 9,13,14
X	WO 03/018192 A (BASF AG; AHLERS WOLFGANG (DE); PACIELLO ROCCO (DE); VOLLAND MARTIN (D) 6 March 2003 (2003-03-06) cited in the application page 73, line 8 - line 35 page 21 - page 51	1,2,5,7, 9-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents:**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 2004

Date of mailing of the international search report

13/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaes, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2004/011986

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **1-8, 13-15 (all in part)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see supplemental sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of II.2

Claims: 1-8, 13-15 (all in part)

According to claim 1 the invention relates to the stabilization of all possible ligands that have PN bonds. However, the description and in particular the examples support only such ligands as carry pyrrole derivatives bound to phosphorous through the nitrogen atom. The application discloses that complexes that carry such ligands are stabilized by nitrogen bases through hydroformylation reactions. Since the stability of compounds is substantially determined by their structure, the behavior of pyrrole compounds cannot be assumed to be characteristic of any possible compound that carries P-N bonds. Consequently, independent claims 1, 14 and 15 in their full breadth do not conform to PCT Articles 5 and 6.

The international search was therefore carried out only for such systems as carry a pyrrole derivative bound to a P atom through the N atom.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011986

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03018192	A	06-03-2003	CA 2442039 A1	24-10-2002
			WO 02083695 A1	24-10-2002
			WO 03018192 A2	06-03-2003
			EP 1383777 A1	28-01-2004
			JP 2004531528 T	14-10-2004
			US 2004110960 A1	10-06-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J31/02 C07C45/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	TRZECIAK, ANNA M. ET AL: "Novel rhodium complexes with N-pyrrolylphosphines: attractive precursors of hydroformylation catalysts" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS: INORGANIC CHEMISTRY, (11), 1831-1837 CODEN: JCDTBI; ISSN: 0300-9246, 1997, XP002311822 Seite 1834, Spalte 2, Absatz 2; Tabelle 8; compounds A, B, C	1,2,5,7, 9,13,14
X	WO 03/018192 A (BASF AG ; AHLERS WOLFGANG (DE); PACIELLO ROCCO (DE); VOLLAND MARTIN (D) 6. März 2003 (2003-03-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 73, Zeile 8 - Zeile 35 Seite 21 - Seite 51	1,2,5,7, 9-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/01/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaes, D

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. 1-8 , 13-15 (all part)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen,
daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt: _____

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-8 , 13-15 (all part)

Gemäss Anspruch 1 bezieht sich die Erfindung auf die Stabilisierung aller möglichen Liganden, die P-N Bindungen aufweisen. Durch die Beschreibung insbesondere durch die Beispiele werden jedoch nur solche Liganden gestützt, die über das Stickstoffatom an Phosphor gebundene Pyrrolderivate tragen. Es wird in der Anmeldung offenbart, dass sich Komplexe, die solche Liganden tragen, unter Hydroformylierungsreaktionen durch Stickstoffbasen stabilisieren lassen. Weitere Kombinationen von Basen und möglichen Liganden werden nicht offenbart. Da die Stabilität von Verbindungen wesentlich durch deren Struktur bestimmt wird, kann das Verhalten von Pyrrolverbindungen nicht auf jede mögliche Verbindung, die P-N Bindungen trägt, übertragen werden. Daher ist die volle Breite der unabhängigen Ansprüche 1, 14 und 15 nicht im Einklang mit Art. 5 und 6 PCT.

Die internationale Recherche wurde daher nur für solche Systeme ausgeführt, die ein über das N-Atom an ein P-Atom gebundene Pyrrolderivate tragen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011986

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03018192	A	06-03-2003	CA	2442039 A1	24-10-2002
			WO	02083695 A1	24-10-2002
			WO	03018192 A2	06-03-2003
			EP	1383777 A1	28-01-2004
			JP	2004531528 T	14-10-2004
			US	2004110960 A1	10-06-2004
